

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Makso Bernardić

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Obrada otpadne vode iz procesa mercerizacije

Mentor:

Prof. dr. sc. Slaven Dobrović, dipl. ing.

Student:

Makso Bernardić

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svome mentoru prof. dr.sc Slavenu Dobroviću na stručnoj pomoći te ustupljenom vremenu pri samoj izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem se svojim roditeljima koji su tijekom cijeloga moga školovanja uvijek bili uz mene pružajući mi podršku.

Makso Bernardić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Makso Bernardić**

Mat. br.: 0035168227

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Obrada otpadne vode iz procesa mercerizacije**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Treatment of mercerization wastewater**

Opis zadatka:

U tekstilnoj industriji se postupkom tzv. mercerizacije pomoću natrijeve lužine obrađuje sirovi pamuk čime se jača njegova struktura i postižu bolji uvjeti za primjenu boja. U tom postupku nastaju izrazito alkalne otpadne vode bogate česticama celuloze što zahtijeva velike količine kiseline za neutralizaciju kao i naknadnu obradu otpadnih voda taloženjem.

U radu je potrebno razraditi dvije varijante rješenja problema otpadnih voda iz ovakvih pogona:

1. Klasični pristup neutralizacijom pomoću kiseline i naknadnim taloženjem
2. Inovativni pristup s ciljem rekuperacije i ponovnog korištenja natrijeve lužine

Pri razradi inovativnog pristupa potrebno je koristiti keramičke membrane i maksimalno izravno korištenje pročišćene razrijeđene lužine. Za ostatak natrijeve lužine u pogonu potrebno je predvidjeti sustav uparivanja. Razradu je potrebno izraditi na temelju podataka i primjera pogona za prerađu pamuka poduzeća Unitas d.d. iz Zagreba.

Razrada varijanti treba sadržavati slijedeće:

- Opis pogona za mercerizaciju, definiranje protoka i kvalitete otpadnih voda
- Proračun i osnovno dimenzioniranje opreme
- Osnovna tehnološka shema
- Proračun specifičnog utroška kemikalija i energije
- Osnovna specifikacija uređaja i definiranje potrebnog prostora za njihov smještaj

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

25. rujna 2014.

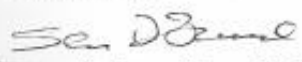
Rok predaje rada:

27. studenog 2014.

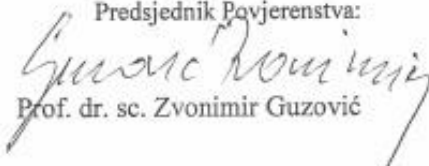
Predviđeni datum obrane:

3., 4. i 5. prosinca 2014.

Zadatak zdao:


Izv. prof. dr. sc. Slaven Dobrović

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zvonimir Guzović

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA.....	III
POPIS OZNAKA	IV
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD.....	1
2. POGON ZA PRERADU PAMUKA	2
2.1. Mercerizacija.....	3
2.2. Postupak mercerizacije u pogonu "Dorade"	5
2.3. Postupak obrade otpadnih voda u pogonu "Dorade"	8
2.4. Količina natrijeve lužine utrošene pri mercerizaciji	9
3. KARAKTERIZACIJA TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA	11
3.1. Vodopravna dozvola	12
3.2. Analiza ispitanih uzoraka otpadne vode pogona "Dorade"	15
3.3. Definiranje protoka otpadnih voda	15
4. POSTUPCI OBRADE OTPADNE VODE POGONA "DORADE"	16
4.1. Neutralizacija otpadne vode	17
4.1.1. Neutralizacija otpadne vode klorovodičnom kiselinom.....	19
4.1.2. Neutralizacija otpadne vode sumpornom kiselinom	20
4.2. Postupak koagulacije, flokulacije i taloženja	22
4.2.1. Proračun postrojenja	25
4.3. Rekuperacija natrijeve lužine.....	33
4.3.1. Membranski proces	33
4.3.2. Opis sustava rekuperacije otpadnih voda.....	36
4.4. Uparivanje natrijeve lužine	41
4.4.1. Opis sustava za uparivanje otpadnih voda	44
5. ANALIZA UTROŠKA KEMIČALIJA I ENERGIJE	53
5.1. Sustav neutralizacije otpadnih voda.....	53
5.2. Sustav rekuperacije otpadnih voda	53
6. ZAKLJUČAK.....	55
PRILOZI.....	56
LITERATURA.....	57

POPIS SLIKA

Slika 1. Komad pamuka sa i bez postupka mercerizacije [3].....	3
Slika 2. Mikrostruktura pamuka sa i bez postupka mercerizacije [6]	5
Slika 3. Stavljanje pamučne pređe na strojeve	5
Slika 4. Namakanje pamučne pređe u natrijevoj lužini.....	5
Slika 5. Filter natrijeve lužine	6
Slika 6. Ispiranje natrijeve lužine	6
Slika 7. Shematski prikaz postojećeg pogona za mercerizaciju i obradu otpadnih voda.....	7
Slika 8. Spremnici za neutralizaciju, flokulaciju i aeraciju.....	8
Slika 9. Ljevkasti taložnik.....	9
Slika 10. Pojednostavljeni prikaz procesa koagulacije i flokulacije [13]	22
Slika 11. Princip rada pločastog taložnika [19].....	30
Slika 12. Shema sustava za neutralizaciju i taloženje	32
Slika 13. Keramička membrana [23].....	35
Slika 14. Shema sustava rekuperacije otpadnih voda	39
Slika 15. Tokovi mase i energije u uparivaču [25]	44
Slika 16. Jednostupanjski uparivač [26].....	42
Slika 17. Shema trostupanjskog vakuum uparivača.....	44

POPIS TABLICA

Tablica 1. Dopuštene vrijednosti pokazatelja kakvoće otpadnih voda tvornice Unitas [8]	14
Tablica 2. Rezultati analize uzoraka otpadne vode	15
Tablica 3. Postupci obrade vode [1].....	15
Tablica 4. Parametri brzog miješanja [17]	25
Tablica 5. Vrijednosti specifičnih entalpija.....	48
Tablica 6. Svojstva otopine	49
Tablica 7. Svojstva vode	50
Tablica 8. Potrošnja klorovodične i sumporne kiseline	53
Tablica 9. Potrošnja ogrjevnice pare i električne energije vakuum uparivača.....	54
Tablica 10. Potrošnja kiseline potrebne za neutralizaciju neiskorištene lužine	53

POPIS OZNAKA

Oznaka (latinična)	Jedinica	Opis
A	m^2	Površina
C	mg/L	Masena koncentracija
c	J/kgK	Specifični toplinski kapacitet
d	m	Promjer
G	1/s	Gradijent brzine
g	m/s^2	Gravitacijska konstanta
h	J/kg	Specifična entalpija
h_{pp}	J/kg	Specifična entalpija pregrijane pare
h_{w1}	kJ/kg	Entalpija glikolne smjese na izlazu iz kolektora
h_{w2}	kJ/kg	Entalpija glikolne smjese na ulazu kolektore
h_{szp}	J/kg	Specifična entalpija suhozasićene pare
h_{vk}	J/kg	Specifična entalpija vrele kapljevine
J	m^3/m^2s	Fluks
K_s	/	Koeficijent protočnih elementa
K_t	/	Rotorska konstanta
k	W/m^2K	Koeficijent prolaza topline
l	m	Duljina
M	kg/kmol	Molarna masa
m	kg	Masa
n	1/s	Broj okretaja
n	/	Broj stupnjeva uparivača
P	W	Snaga
p	Pa	Tlak
q_m	kg/s	Maseni protok
q_p	L/h	Protok permeata
q_v	m^3/s	Volumenski protok
R	%	Stupanj separacije
r	J/kg	Specifična toplota isparavanja
S	m^3/s	Brzina pumpanja
s_e	m	Udaljenost između ploča
t	s	Vrijeme
V	m^3	Volumen
v	m/s	Brzina
w	m/s	Brzina

Oznaka (grčka)	Jedinica	Opis
α	W/m ² K	Koeficijent prijelaza topline drugog uparivača
β	°	Kut
γ	mg/L	Masena koncentracija
Δh	J/kg	Razlika specifičnih entalpija
Δp	Pa	Razlika tlaka
$\Delta \vartheta$	°C	Temperaturna depresija otopine
δ	m	Debljina stijenke cijevi
η	/	Korisnost
η_m	/	Mehanički stupanj iskoristivosti pumpe
ϑ	°C	Temperatura
ϑ'	°C	Temperatura zasićenja
λ	W/mK	Toplinska provodnost
μ	kg/ms	Dinamička viskoznost
ν	m ² /s	Kinematička viskoznost
ξ	%	Koncentracija
ρ	kg/m ³	Gustoća
ϕ	W	Toplisnki tok

SAŽETAK

U tekstilnoj industriji se postupkom mercerizacije, uz pomoć natrijeve lužine, obrađuje sirovi pamuk. Takvim se postupkom sirovom pamuku povećava čvrstoća, sjaj i afinitet prema bojama. Posljedica toga su izrazito alkalne otpadne vode bogate česticama celuloze.

U ovom radu razrađene su dvije varijante obrade otpadnih voda iz ovakvih pogona. Prva varijanta je klasičan pristup neutralizacije pomoću kiseline i naknadnim taloženjem. Druga varijanta je inovativni pristup, korištenjem keramičke membrane s ciljem rekuperacije i ponovnog korištenja natrijeve lužine. Za ostatak natrijeve lužine u pogonu predviđen je sustav uparivanja. Razrada je izrađena na temelju podataka i primjera dobivenih u tvornici prerade pamuka UNITAS d.d. iz Zagreba.

Ključne riječi: tekstilna industrija, mercerizacija, natrijava lužina, otpadne vode.

1. UVOD

U novije vrijeme u industriji se sve više pozornosti posvećuje zaštiti okoliša. Za proizvodnju u tekstilnoj industriji problematika zaštite okoliša je složena, jer sam proces je zahtjevan u pogledu energije, vode i kemikalija. Stoga su mnoga istraživanja usmjerena na pronalaženje ekološki pogodnih rješenja u proizvodnji tekstila. Najviše pozornosti posvećuje se pitanju moguće štetnosti tekstilnog proizvoda za ljudsko zdravlje. To je primarni interes potrošača. Proizvođači tekstila, odjeće i ostali koji svoje proizvode žele plasirati na tržište Europske unije suočeni su sa zahtjevima jamstva ekološke prihvatljivosti svojih proizvoda. Ti kriteriji odnose se na vlakna, procese i kemikalije koji mogu dospjeti na tekstil u proizvodnji, preradi i oplemenjivanju te na ekološke zahtjeve vezane uz ponašanje proizvoda pri upotrebi. Na temelju ispunjenih tako definiranih zahtjeva stječe se pravo uporabe EZ-oznake ekološke prihvatljivosti (Zakon o vodama, Uredba o klasifikaciji voda).

Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Smanjenje potrošnje vode u oplemenjivanju tekstila nastoji se postići u prvom redu konstrukcijskim rješenjima aparata za oplemenjivanje, tj. smanjenjem omjera kupelji i regeneracijom otpadne vode. Zbog zadovoljenja ekonomskih i ekoloških zahtjeva, razvoj strojeva za oplemenjivanje tekstila usmjeren je na primjenu automatizacije, odnosno realizaciju računalno vođenih procesa.

Zagađenje vode u tekstilnoj industriji prvenstveno je uzrokovano nečistoćama koje se kod oplemenjivanja tekstila izdvajaju iz tekstila i kemijskim sredstvima koja se upotrebljavaju u tehnološkim postupcima nakon oplemenjivanja i ispiranja. Karakterizacija otpadnih voda provodi se kemijskom analizom i na temelju te analize može se zaključiti da li je voda pogodna za životnu i tehničku upotrebu te je moguće odrediti optimalan postupak pročišćavanja.

Do najznačajnijih onečišćenja vode dolazi u fazama procesa oplemenjivanja pamuka, i to: pranje, iskuhavanje, bijeljenje, optičko bijeljenje, mercerizacija, bojanje, tisak i ispiranje. Kemijska i biokemijska potrošnja kisika, KPK i BPK₅ u mg O₂/L raste s većim zagađenjem otpadnih voda, [1].

2. POGON ZA PRERADU PAMUKA

Tvornica "UNITAS" d.d., ima dugu tradiciju proizvodnje različitih vrsta konaca. Smještena je na dvije lokacije: Getaldićeva 1 i Gradišćanska 24. Proizvodni proces počinje u pogonu "Končaone" na lokaciji Getaldićeva 1, gdje se mehaničkim postupkom končanja dobiva sirovi konac iz pamučne pređe i ostalih tekstilnih materijala (viskoza, lanena i umjetna vlakna). Sirovi konac transportira se u pogon "Dorade" na lokaciji Gradišćanska 24. Na toj lokaciji djeluje od 1963. godine, uz povremenu rekonstrukciju i kupnju moderne opreme. UNITAS d.d. i danas nakon 90 godina tradicije zauzima zavidnu poziciju jedinog proizvođača i izvoznika konca u Hrvatskoj, a zahvaljujući dugogodišnjoj tradiciji, stalnoj želji za inovacijama i održavanjem kvalitete, te poslovnoj politici većinskog vlasnika, postao je regionalna kompanija, koja svoje proizvode uspješno plasira na tri kontinenta. Naime, 80% ukupne godišnje proizvodnje se plasira u inozemstvo.

U pogonu "Dorade" provode se postupci mercerizacije, bijeljenja, bojenja, omekšavanja i sušenja. Uspješnost i kvaliteta proizvoda tvrtke UNITAS uglavnom se temelji na kvaliteti provođenja postupaka dorade konaca. Postupci se provode prema isprobanim i ekološki pouzdanim tehnološkim metodama i sredstvima uglednih proizvođača strojeva, bojila i pomoćnih sredstava. Mercerizacija se provodi na većini pamučnih konaca radi postizanja visokog sjaja i drugih željenih fizikalno-kemijskih svojstava konaca. Postupak se provodi u kontroliranim uvjetima, koji se prate tijekom cijelog procesa. Provode se laboratorijska ispitivanja svih primijenjenih kemikalija i proizvoda. Jednako tako kontrolirano provode se i procesi bijeljenja i bojenja pređa po recepturama i uz kontrolu internog laboratorija. Postupci su računalno povezani i automatski se kontroliraju i upravljaju nakon posluživanja. Većina obojenja, zbog visokih zatjeva za briljantnosti obojenja, dobiva se primjenom reaktivnih bojila renomiranih svjetskih proizvođača. Dodatno se upotrebljavaju redukcijska i kationska bojila za bojanje pređa od mješavina s akrilnim vlaknima. Postupci bojenja provode se u aparatima za bojenje vitica pređa, koje se nakon ispiranja centrifugiraju te odvođe u komore za sušenje vitica. Pritom se provodi rekuperacija topline iz procesa te se ponovno koristi u procesu za zagrijavanje kupelji. Svaki proizvod se nakon postupaka testira u kućnom laboratoriju. Posebna pažnja pridaje se kontroli dubine obojenja odnosno podudaranju traženih nijansi, te postojanosti obojenja na pranje, svjetlo, znoj i trenje, [2].

2.1. Mercerizacija

Postupak mercerizacije patentirao je 1850. engleski kemičar John Mercer (1791–1866), a značajnije se počeo primjenjivati od početka 20. st. Mercerizacija je postupak oplemenjivanja pamučnih tkanina, pletiva ili konaca namakanjem u koncentriranoj (obično 25%-tnoj) natrijevoj lužini uz istodobno istezanje, kojim oni trajno dobivaju veći sjaj te veću čvrstoću i sposobnost apsorpcije vode i bojila. Slika 1. prikazuje dva jednaka komadića tkanine obojena istom bojom. Lijevi komadić tkanine prethodno je prošao postupak mercerizacije, dok desni nije. Kao što se vidi, komad pamuka koji je prošao postupak mercerizacije ima veći afinitet prema boji, odnosno dublju i bogatiju boju.

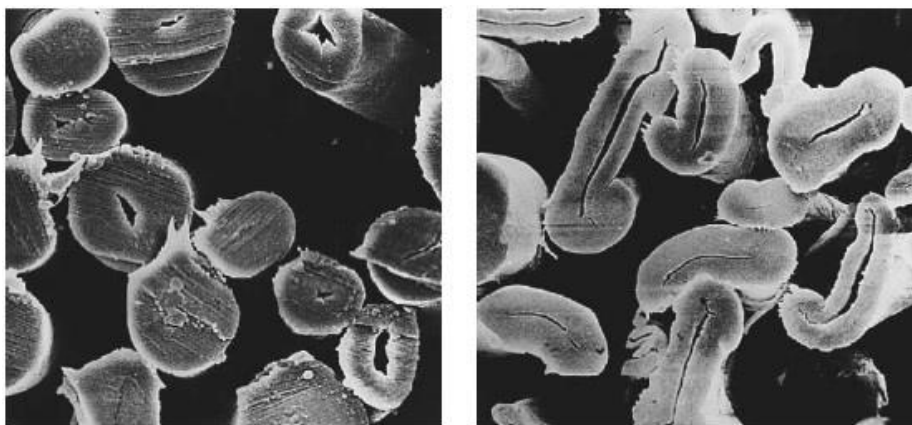


Slika 1. Komad pamuka sa i bez postupka mercerizacije [3]

Mercerizacija se provodi u hladnoj, a u novije doba i u vrućoj (iznad 60 °C) koncentriranoj, obično 25%-tnoj lužini. Tkanine i pletiva merceriziraju se tijekom prolaska kroz lužinu koji traje 50 do 120 s i zatim se u napetom stanju ispiru vrućom mekanom vodom, neutraliziraju i peru. U obradbi se zbivaju fizikalne promjene: uronjeno vlakno znatno nabubri, površina presjeka mu poraste, a oblik presjeka prijeđe iz nepravilnoga graholikog u kružni, odnosno vlakno dobije gladak valjkast oblik (slika 2), [4].

Opseg promjena koje nastaju ovisi o vremenu obrade, koncentraciji natrijeve lužine, temperaturi, stupnju polimerizacije, porijeklu celuloze, obradi u labavom ili nategnutom stanju, stupnju primijenjene napetosti tijekom obrade i fizičkom stanju celuloze. Mercerizacija pamučne pređe se može provesti u obliku vitice, križnog namotka, raširenih niti ili kabela, i to sirove ili iskuhane, mokre ili suhe pređe. Svi ovi procesi imaju svoje prednosti i nedostatke. Mercerizacije vitica pređe provodi se u opuštenom ili napetom stanju, ali obično se provodi kombinacija obrade u opuštenom i napetom stanju. Razlog koji se često navodi za

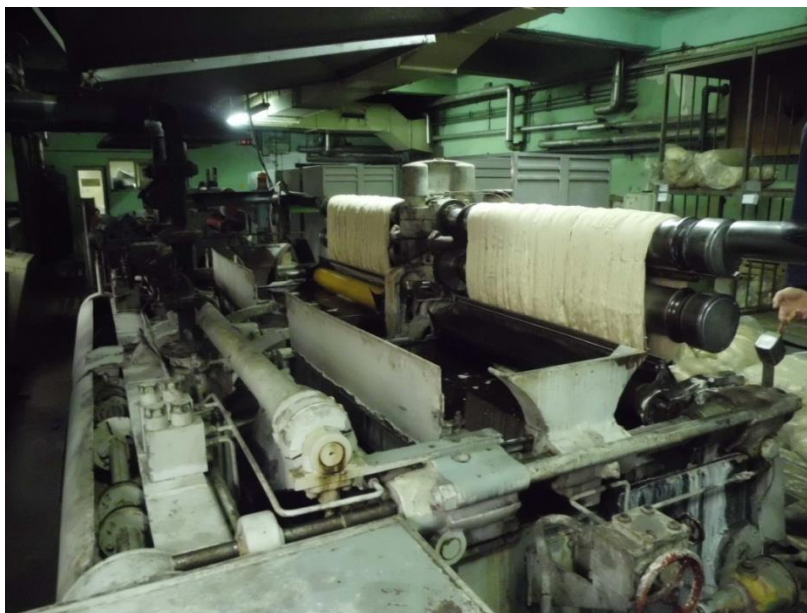
obradu u napetom stanju je da se spriječi gubitak na dužini. Međutim, visoki sjaj koji se dobije mercerizacijom kod napetosti jedan je od glavnih razloga obrade. Općenito je poznato da napetost kod obrade ima velik utjecaj na vlačna svojstva pamučnih vlakana i pređa, [5].



Slika 2. Mikrostruktura pamuka sa i bez postupka mercerizacije [6]

2.2. Postupak mercerizacije u pogonu "Dorade"

U pogonu "Dorade" za mercerizaciju se koristi otopina natrijeve lužine 25 % (uglavnom 38 ili 40 Bomea). Pamučna pređa se stavlja na strojeve za mercerizaciju, te se namače u natrijevoj lužini uz istodobno istežanje (slika 3).



Slika 3. Stavljanje pamučne pređe na strojeve



Slika 4. Namakanje pamučne pređe u natrijevoj lužini

Nakon tretmana lužina se filtrira i oslobađa od vlakana, regenerira i ponovno vraća u proces za sljedeću šaržu merceriziranja. Slika 5. prikazuje filter natrijeve lužine koji se koristi u postrojenju.



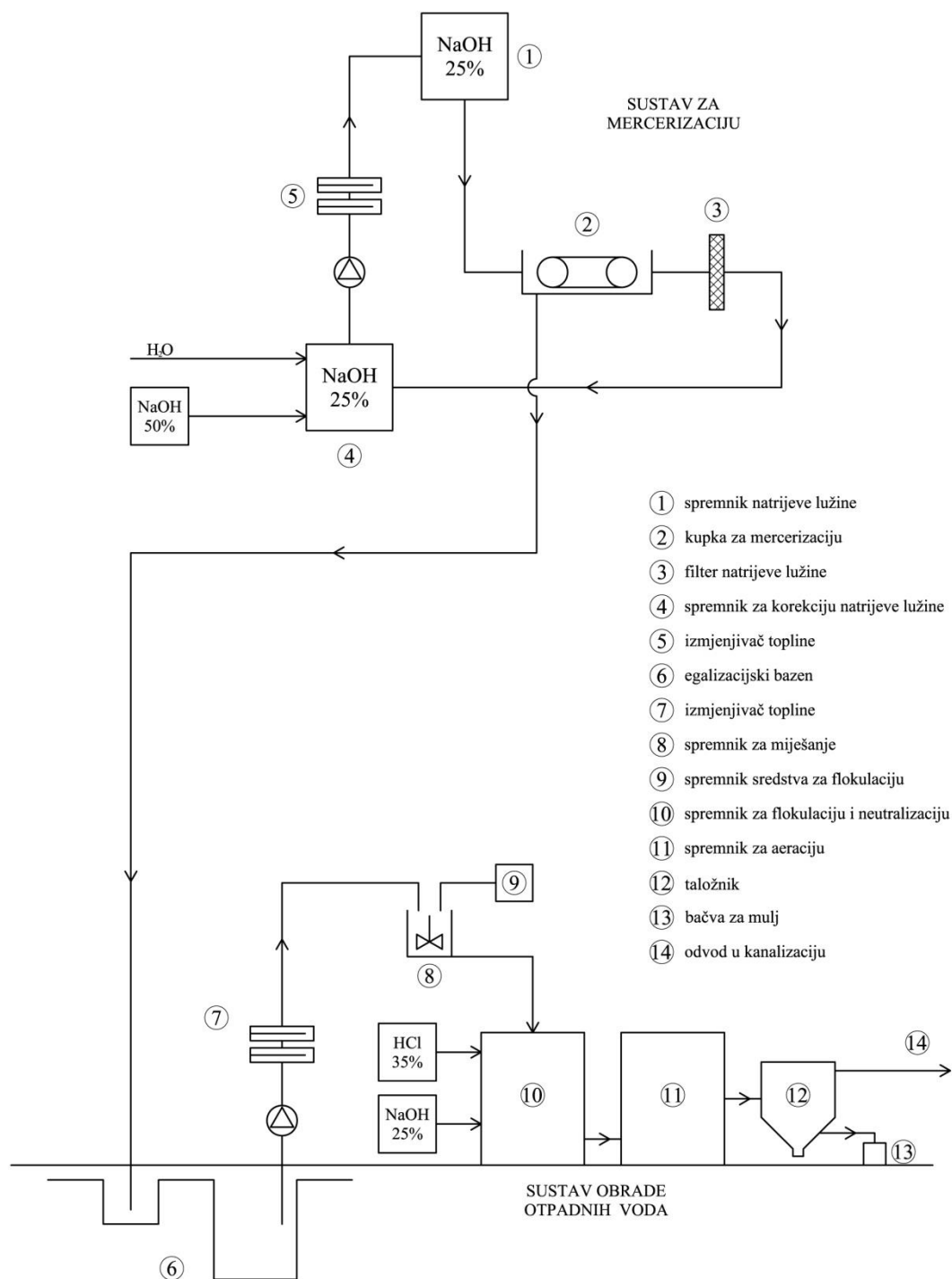
Slika 5. Filter natrijeve lužine

Nakon završene mercerizacije konaca, lužina se ispiri 45 sekundi toplom vodom temperature 80 °C, a poslije toga 45 sekundi hladnom vodom temperature 18 °C (slika 6).



Slika 6. Ispiranje natrijeve lužine

Ta je tehnološka voda zbog ostatka natrijeve lužine alkalna s pH vrijednošću 10-12. Tehnološka voda od ispiranja se cijevima odvodi do glavnog kanala otpadne industrijske vode koji prolazi kroz cijeli pogon i završava na obradi vode. Shema postrojenja za mercerizaciju kao i postrojenja za obradu otpadne vode prikazana je na slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz postojećeg pogona za mercerizaciju i obradu otpadnih voda

2.3. Postupak obrade otpadnih voda u pogonu "Dorade"

Oticanje otpadne vode iz pogona obavlja se tehnološkom kanalizacijom čiji se glavni betonski kanal proteže sredinom i čitavom dužinom pogona, te je pokriven metalnom rešetkom. U dijelu prostora mercerizacije kanal je proširen u egalizacijski bazen zapremine 19 m^3 , u kojem se otpadne vode različitih faza procesa zadržavaju i miješaju određeno vrijeme. Iz tog bazena se otpadna voda preljeva u drugi bazen koji se sastoji od dva međusobno spojena spremnika ukupne zapremine 15 m^3 . Iz njih se voda prepumpava kroz izmjenjivač topline do uređaja za flokulaciju. Otpadna voda dolazi u manji spremnik s miješalicom u koji se gravitacijski dozira sredstvo za flokulaciju. Miješalica raspršuje sredstvo u otpadnoj vodi u manjem spremniku iz kojeg se dalje otpadna voda preljeva u veći spremnik (slika 8).



Slika 8. Spremnici za neutralizaciju, flokulaciju i aeraciju

U većem spremniku se vrši neutralizacija vode gravitacijskim doziranjem kiseline (35 % HCl) ili lužine (25 % NaOH) ovisno o pH vrijednosti vode. Nakon toga voda odlazi u drugi spremnik u kojem se vrši ozračivanje vode (aeracija). Nakon aeracije voda odlazi u lamelni taložnik s deset lamela pod kutem od 60° niz koje istaložene čestice klize u donji dio taložnika (slika 9). Taložnik se prazni otvaranjem odgovarajućeg ventila kroz koji mulj pada u spremnik za mulj, iz kojeg se kasnije prebacuje u bačve.



Slika 9. Lamelni taložnik

2.4. Količine natrijeve lužine utrošene pri mercerizaciji

S obzirom da je proizvodnja šaržnog tipa, a ujedno se radi i o manjim šaržama, zaposlenost kapaciteta nije ravnomjerna. Mercerizacija se može provoditi na tri stroja Jaeggli identične izvedbe. U jednom procesu obrađuje se 8-10 kg pamučnog konca po jednom stroju. Svaki proces traje prosječno 5 minuta. Odavde proizlazi maksimalni satni kapacitet mercerizacije od 288-360 kg/h, odnosno dnevni od 6480-8100 kg/dan, [7]. Zbog smanjenog obima posla kapaciteti tvornice su znatno smanjeni, tako da se dnevno obradi 1000-1500 kg pamuka, što čini manje od jedne petine maksimalnog mogućeg kapaciteta.

Na temelju izmjerenih koncentracija natrijeve lužine u toploj i hladnoj otpadnoj vodi, te znajući protok vode toplog i hladnog ispiranja i količinu obrađenog pamuka po procesu, dobiva se masa isprane lužine po kilogramu pamuka. Količina isprane lužine pri mercerizaciji iznosi 300 g NaOH (100 %), odnosno 600 g vodene otopine NaOH (50 %) po kilogramu pamuka, jednadžba (2.1).

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{q_{\text{TV}} \cdot C_{\text{TV}} + q_{\text{HV}} \cdot C_{\text{HV}}}{m_{\text{pamuk}}} = 300 \frac{g\text{NaOH}(100\%)}{kg(\text{pamuk})} \quad (2.1)$$

U literaturi se navodi podatak da je optimalna količina za mercerizaciju 220-240 g NaOH (100 %), odnosno 440-480 g vodene otopine NaOH (50 %) po kilogramu pamuka, [3].

Budući da dio lužine ipak ostaje na materijalu nakon mercerizacije, a mali dio lužine koristi se i u drugim tehnološkim procesima, može se zaključiti da je prosječna specifična potrošnja lužine nešto manja od 300 g (100%). Razlog tome je različita debljina materijala koji se mercerizira ili nešto manja količina vode za ispiranje od one pretpostavljene. Iz sigurnosnih razloga za daljnji proračun će se ta vrijednost umanjiti za 10 %. Stoga će se u nastavku računati da u otpadne vode pri mercerizaciji odlazi 270 g NaOH po kilogramu merceriziranog pamuka

Može se procijeniti da pri toplom ispiranju u otpadne vode odlazi između 80 i 90 % ukupno isprane lužine. Ako se pretpostavi da se pri toplom ispiranju ispere 85 % ukupno isprane lužine, slijedi da se u toplim otpadnim vodama nalazi 230 g NaOH po kilogramu merceriziranog pamuka. U hladnoj otpadnoj vodi nalazi se 40 g NaOH po kilogramu pamuka.

Pri prosječnoj obradi pamuka od 1250 kg/dan, u toplim se otpadnim vodama pri mercerizaciji nalazi oko 288 kg NaOH prikladnog za ponovno korištenje u procesu nakon određenog postupka obrade otpadnih voda (uparivanje, rekuperacija), dok se u hladnim otpadnim vodama nalazi oko 50 kg NaOH.

S obzirom da je razlika u količini natrijeve lužine u toploj i hladnoj vodi značajna, za daljnju obradu vode postupkom rekuperacije i uparivanja, trebalo bi osigurati da se topla i hladna otpadna voda obrađuje odvojeno.

Prema podacima o potrošnji kemikalija, dobivenim od zaposlenika, u tvornici se mjesečno potroši oko 22 tone NaOH (50 %), čime se dobiva godišnja potrošnja od 264 tone.

3. KARAKTERIZACIJA TEHNOLOŠKIH OTPADNIH VODA

Tehnološke otpadne vode u pogonu "Dorade" nastaju kao rezultat obrade i bojenja konca različitim kemijskim supstancijama i bojama organskog porijekla. Postupci obrade i bojenja izvode se u pravilu šaržno, a tehnološke otpadne vode nastaju ispuštanjem istrošenih kupki, te vode od pranja konaca nakon obrade. U sastavu otpadne vode se stoga pojavljuju ostaci izreagiranih i neizreagiranih kemikalija i bojila topljivim i netopljivim ostacima kemijskog materijala. Za obradu konaca koristi se velik broj različitih kemijskih supstancija.

Od kemijskih supstancija koje mogu, po kemijskim svojstvima i količinama u kojima se troše, značajnije utjecati na kakvoću tehnoloških otpadnih voda, izdvajaju se:

- natrijeva lužina,
- industrijska sol,
- natrijev sulfat,
- vodikov peroksid,
- octena kiselina.

Najviše se troši natrijeve lužine. Koristi se za mercerizaciju konaca, a dospijeva u otpadnu vodu ispiranjem s vodom obrađenog konca i povremenim ispuštanjem onečišćene otopine nakon duljeg korištenja.

Druga kemikalija u nizu po količinama potrošnje je natrijev klorid. Koristi se za regeneraciju ionskih izmjenjivača u pogonu za mekšanje vode. Ispušta se povremeno u kanalizaciju prilikom regeneracije ionsko-izmjenjivačkih kolona, a obogaćen je pri tome ionima kalcija i magnezija iz tvrde vode.

Natrijev sulfat, Glauberova sol, završi također u otpadnim vodama bez kemijskih promjena, a nepoželjan je u otpadnim vodama zbog korozivnog djelovanja na beton.

Vodikov peroksid se koristi za bijeljenje konaca, a nakon primjene istrošene kupke ispuštaju se u kanalizaciju. Relativno se brzo raspada, pri tome otpadnu vodu obogaćuje kisikom, te nema značajnije štetno djelovanje.

Neutrošena octena kiselina ispušta se u kanalizaciju. Bez posebnog je značenja jer se momentalno neutralizira s viškom natrijeve lužine.

Imajući u vidu potrošnju navedenih kemikalija u tehnološkom postupku obrade konaca, očekuje se da će otpadne vode reagirati lužnato, a sadržavat će povećane koncentracije klorida i sulfata.

Određene probleme mogu činiti različiti dodaci vodi poput detergenata, koji iako djeluju i koriste se u relativno malim koncentracijama, mogu prelaziti, posebno u trenutnim uzorcima, zakonom dopuštene koncentracije u otpadnoj vodi. No, imajući u vidu činjenicu da sva ta sredstva moraju imati posebnu vodopravnu dozvolu, te da njihova proizvodnja, promet i primjena podliježe određenim ekološkim standardima, ne očekuje se njihovo štetno djelovanje na otpadne vode ili sustav odvodnje, [7].

3.1. Vodopravna dozvola

Prema novoj vodopravnoj dozvoli od 06.12.2011. dozvoljava se ispuštanje otpadnih voda iz sustava interne odvodnje poduzeća Unitas d.d., na lokaciji Gradišćanska 24, Zagreb, putem jednog ispusta u sustav javne odvodnje Grada Zagreba, do najviše dopuštenih količina $q = 32\,000\text{ m}^3/\text{god}$, odnosno $128\text{ m}^3/\text{dan}$ + oborinske vode, uz sljedeće uvjete:

- 1) Otpadne vode (sanitarne, predobrađene tehnološke) smiju se ispuštati iz sustava interne odvodnje putem obilježenog kontrolnog mjernog okna u sustavu javne odvodnje.
- 2) U kontrolnom mjernom oknu obavezno je mjerenje protoka i uzimanje trenutačnih uzoraka za ispitivanje sastava otpadnih voda, za vrijeme trajanja tehnološkog procesa i ispuštanja otpadnih voda.
- 3) Ispitivanja moraju obuhvaćati sljedeće: mjerodavni protok, sadržaj otopljenog kisika, BPK, KPK, suhi ostatak, ukupnu suspendiranu tvar, vidljivu otpadnu tvar, miris i boju te pokazatelje koji se ispuštaju na temelju tehnološkog procesa (Tablica 1.)

- 4) Korisnik je dužan voditi evidenciju podataka o:
 - izmjerenim protocima i rezultatima ispitivanja sastava otpadnih voda obavljenih putem ovlaštenog laboratorija i iste prikazati na očevidniku propisanom Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda,
 - godišnjoj količini ispuštene otpadne vode te istu prikazati na očevidniku propisanom Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisije otpadnih voda.
- 5) Rezultati ispitivanja sastava otpadnih voda obavljenih od ovlaštenog laboratorija i ispunjeni očevidnik trebaju se dostavljati Službi zaštite voda pri Vodnogospodarskom odjelu za gornju Savu i vodopravnoj inspekciji, u roku od mjesec dana od obavljenog uzorkovanja.
- 6) Tehnološke otpadne vode moraju se prije ispuštanja iz sustava interne odvodnje, pročisti u objektima, odnosno uređajima za predobradu istih.
- 7) Sustav interne odvodnje mora zadovoljavati kriterije strukturalne stabilnosti, funkcionalnosti i vodonepropusnosti, a ispitivanje je potrebno provoditi u skladu s Pravilnikom o tehničkim zahtjevima za građevine odvodnje otpadnih voda, kao i rokovima obvezne kontrole ispravnosti građevina odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda. Kontrolu vodonepropusnosti korisnik je dužan obavljati putem ovlaštene osobe za ispitivanje vodonepropusnosti građevina za odvodnju i pročišćavanje otpadnih voda.
- 8) Korisnik bi trebao u tehnološkim procesima u kojima nastaju otpadne vode, koristiti kemikalije, za koje je sukladno Zakonu o vodama, ishoda vodopravna dozvola za stavljanje u promet kemikalija.
- 9) Korisnik je dužan sve opasne tvari i otpadne opasne tvari skladištiti u odgovarajućoj ambalaži, odnosno spremnicima, u zatvorenom ili natkrivenom prostoru. Na nepropusnoj podlozi s rubnjakom, otpornoj na agresivnost i habanje te izvedenoj prema nepropusnom sabirnom oknu bez spoja na sustav interne odvodnje, odnosno način da ne postoji mogućnost onečišćenja površinskih i/ili podzemnih voda.
- 10) Obavljanje djelatnosti korisnik mora provoditi u skladu s:
 - Pravilnikom o zbrinjavanju svih vrsta otpada iz tehnološkog procesa i mulja iz procesa pročišćavanja otpadnih voda,

- Planom rada i održavanja vodnih građevina za odvodnju i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda,
- Operativnim planom interventnih mjera u slučaju izvanrednog i iznenadnog onečišćenja voda, [8].

Tablica 1. Dopuštene vrijednosti pokazatelja kakvoće otpadnih voda tvornice Unitas, pogon "Dorade", prema vodopravnoj dozvoli [8]

	Jedinica	Dopuštena vrijednost
Vrijednost pH		6,5 < 9,5
BPK ₅	mgO ₂ /L	< 250
KPK	mgO ₂ /L	< 700
Taložive tvari	mL/hL	< 10
Mineralna ulja	mg/L	< 30
Adsorbilni organski haloogeni	mg/L	< 0,5
Lako hlapljivi klorirani ugljikovodici	mg/L	< 0,2
Fenoli	mg/L	< 10
Klor slobodni	mg/L	< 0,5
Klor ukupni	mg/L	< 1,0
Amonij	mg/L	< 200
Sulfati	mg/L	< 200
Sulfidi	mg/L	< 1,0
Sulfiti	mg/L	< 10

3.2. Analiza ispitanih uzoraka otpadne vode pogona "Dorade"

Eksperimentalni dio rada obavljen je na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo. U eksperimentalnom dijelu napravljena je kemijska analiza uzoraka otpadne vode iz pogona "Dorade". U pogonu "Dorade" prethodno su uzeti uzorci vode toplog i hladnog ispiranja u procesu mercerizacije. Rezultati analize otpadnih voda prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati analize uzoraka otpadne vode

Parametar	Topla OV mercerizacije	Hladna OV mercerizacije	Jedinica
pH	13,03	12,62	
alkalitet - p	R=100 3,1	R=10 3,2	mval/L
alkalitet - m	R=100 3,4	R=10 4,3	mval/L
vodljivost	75,1	7,91	mS/cm
TSS	100	13,33	mg/L
mutnoća	14,6	3,18	NTU
TOC	293,2	83,82	mg/L
boja	205	35	Pt-Co

3.3. Definiranje protoka otpadne vode

U jednom procesu mercerizacije obrađuje se 8-10 kg pamučnog konca, a svaki proces prosječno traje 5 minuta. Nakon završene mercerizacije konaca, lužina se ispire 45 sekundi toplom vodom temperature 80 °C, a poslije toga 45 sekundi hladnom vodom temperature 18 °C. Pri ispiranju konaca u jednom procesu potroši se ukupno 225 L vode, tople i hladne. Uzevši u obzir trajanje procesa od 5 minuta, dobiva se 12 mogućih procesa obavljenih u jednom satu. Kako je za jedan proces potrebno 225 L vode, dobiva se ukupna satna potrošnja vode u procesu mercerizacije od 2700 L.

Daljnji hidraulički proračun provoditi će se prema maksimalnom mogućem protoku dobivenom ispiranjem konaca u procesu mercerizacije:

$$q = 0,75 \frac{L}{s} = 2,7 \frac{m^3}{h} \quad (3.1)$$

4. POSTUPCI OBRADNE OTPADNE VODE POGONA "DORADE"

Kao posljedica obrade pamuka različitim kemijskim supstancijama i bojama nastaju tehnološke otpadne vode. Otpadne vode tekstilne industrije razlikuju se po količini i sastavu otpadnih tvari, ovisno o vrsti tekstilne sirovine i načinu obrade. Često su intenzivno obojene, alkalne, sadrže organske tvari (visoka vrijednost BPK₅ i KPK) i znatne količine masnoća i deterđenta. Odluka o načinu efikasnog, ekološkog i ekonomski isplativog pročišćavanja otpadnih voda donosi se nakon kvantitativne analize otpadnih voda i nakon pročišćavanja vode na pilot postrojenju ili polu industrijskom postrojenju. Mehaničkim pročišćavanjem uklanja se manji dio onečišćenja dok veći dio ostaje u otpadnim vodama i uklanja se biološkim ili fizikalno kemijskim pročišćavanjem, [9].

Tekstilna industrija nalazi se na prvom mjestu u svijetu prema količini otpadnih voda. Tekstilno oplemenjivanje troši najveće količine vode i smatra se jednim od najvećih zagađivača. Danas se za pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije primjenjuje veliki broj fizikalnih, kemijskih, fizikalno-kemijskih i bioloških metoda. Metode su prikazane u Tablici 3. Metoda se odabire na temelju učinkovitosti s obzirom na sve stroške ekološke kriterije, stoga se najčešće primjenjuje kombinacija ovih metoda. Kod odabira metode pročišćavanja treba voditi računa o zahtjevnoj kvaliteti vode i ekonomskoj opravdanosti koja je najčešće kritični faktor u industrijskoj primjeni. Osim učinkovitosti i ekonomske opravdanosti kod izbora metode, treba paziti da ne dođe do dodatnog opterećenja vode razgradnim produktima kemikalija koje su trebale biti uklonjene ili sredstvima korištenim za pročišćavanje, [1].

Tablica 3. Postupci obrade vode [1]

Fizikalni postupci	Kemijski postupci	Fizikalno-kemijski postupci	Biološki postupci
Taloženje Filtracija Termička obrada Adsorpcija Smrzavanje	Neutralizacija Ionska izmjena Oksidacija Redukcija Katalitička razgradnja	Koagulacija/flokulacija Aeracija Filtracija aktivnim ugljenom Obrada pjenom Ekstrakcija Osmoza Elektroliza	Razgradnja s aktivnim muljem Biološki filtri ili prokapnici Pročišćavanje u lagunama

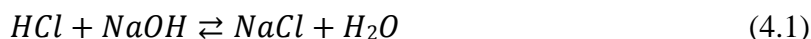
Od postupaka obrade otpadnih voda iz procesa mercerizacije u pogonu "Dorade" analizirat će se mogućnosti primjene:

- neutralizacije otpadnih voda,
- obrade otpadnih voda postupkom koagulacije, flokulacije i taloženja,
- rekuperacije i ponovnog korištenja natrijeve lužine.

Za ostatak natrijeve lužine u pogonu predviđen je sustav uparivanja, koji će se također naknadno analizirati.

4.1. Neutralizacija otpadne vode

Neutralizacija je reakcija između kiseline i baze, u kojoj se njihovo kiselinsko i bazično djelovanje međusobno poništavaju, tj. kiselina i baza stvaraju sol i vodu, npr.:



Pritom se radi o spajanju hidronijevih iona (H^+ , odnosno oksonijevih iona, H_3O^+) i hidroksidnih iona (OH^-), koji su nastali disocijacijom u otopini, u vrlo slabo disocirane molekule vode, H_2O . Nakon reakcije otopina jakih kiselina s jakim bazama (ili otopina slabih kiselina sa slabim bazama) u stehiometrijskom omjeru, koncentracija je iona H_3O^+ i OH^- u otopini jednaka i otopina reagira neutralno ($pH = 7$).

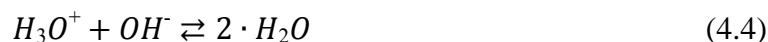
Kada se otopi u vodi, snažna baza poput natrijevog hidroksida rastavi se na hidroksidne i natrijeve ione:



I slično tome, klorovodična kiselina u vodi stvara oksonijeve i kloridne ione:



Kada se ove dvije otopine izmiješaju, oksonijevi i hidroksidni ioni reagiraju pri čemu nastaju molekule vode:



Ako je jednaka količina natrijevog hidroksida i klorovodične kiseline, dolazi do potpune neutralizacije, pri čemu u otopini ostaje natrijev klorid. Dodatak klorovodične kiseline do neutralnog znači to da u vodenim otopinama bude reakcija hidroksidnih i oksonijevih iona kojom nastaje voda, [10].

Postupak neutralizacije se najčešće primjenjuje kod industrijskih otpadnih voda koje, ovisno o vrsti i primijenjenom tehnologiji, mogu imati pH vrijednost 1-14. Podešavanje pH vrijednosti se postiže dodavanjem kemikalija u otpadnu vodu. Vrsta i količina dodanih kemikalija ovise o pH vrijednosti otpadne vode.

Prema podacima o potrošnji kemikalija, dobivenim od zaposlenika, u tvornici se mjesečno potroši oko 22 tone NaOH (50 %), čime se dobiva godišnja potrošnja od 264 tone. U najnepovoljnijem slučaju, računajući da se sav godišnje nabavljeni i utrošeni NaOH neutralizira, radi se o potrebi za neutralizacijom oko 264 000 kg NaOH (50 %). Tada se dnevno neutralizira:

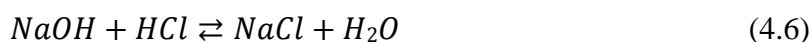
$$m(\text{NaOH}) = \frac{264\,000 \frac{\text{kg}}{\text{god}} \cdot 0,5}{12 \frac{\text{mj}}{\text{god}} \cdot 22 \frac{\text{dan}}{\text{mj}}} = 500 \frac{\text{kg}}{\text{dan}} \quad (4.5)$$

Za neutralizaciju NaOH u otpadnim vodama u daljnjem proračunu koristit će se klorovodična (HCl) i sumporna (H₂SO₄) kiselina.

4.1.1. Neutralizacija otpadne vode klorovodičnom kiselinom

Klorovodična kiselina (HCl) je vodena otopina klorovodika. Najvažnija je halogenovodična kiselina. U svakodnevnom životu nazivamo je i solna kiselina jer se može dobiti reakcijom iz kuhinjske soli (NaCl) i koncentrirane sumporne kiseline, pri čemu nastaje plin klorovodik. Klorovodična kiselina je monoprotionska kiselina čiji se soli zovu kloridi. Vrlo je jaka kiselina jer u vodi potpuno disocira. Ne djeluje oksidacijski, [11].

Neutralizacija natrijeve lužine i klorovodične kiseline odvija se prema jednadžbi:



Odnosno:

$$1 \text{ g NaOH} + 0,913 \text{ g HCl} \rightleftharpoons 1,463 \text{ g NaCl} + 0,45 \text{ g H}_2\text{O} \quad (4.7)$$

Dnevno se za neutralizaciju troši:

$$m(\text{HCl}) = \frac{m(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{NaOH})} = 456 \frac{\text{kg}}{\text{dan}} \quad (4.8)$$

Ako se koristi 35 % -tna otopina, to je:

$$m(\text{HCl}, 35 \%) = \frac{m(\text{HCl})}{0,35} = 1303 \frac{\text{kg}}{\text{dan}} \quad (4.9)$$

Volumen te otopine u najnepovoljnijem slučaju je:

$$V(\text{HCl}, 35 \%) = \frac{m(\text{HCl}, 35 \%) }{\rho_{\text{HCl}}} = 1,109 \text{ m}^3 \quad (4.10)$$

Za doziranje otopine HCl-a preporučuje se dozirna pumpa s prosječnim kapacitetom dobave:

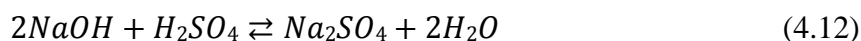
$$q_h = \frac{V(\text{HCl}, 35 \%) }{24} = 46,2 \frac{\text{L}}{\text{h}} \quad (4.11)$$

Na temelju proračuna slijedi da se za neutralizaciju 1 tone NaOH (100 %) troši 2,606 tone HCl (35 %).

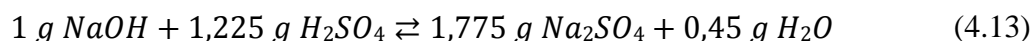
4.1.2. Neutralizacija otpadne vode sumpornom kiselinom

Sumporna kiselina ili sulfatna kiselina (H_2SO_4) bezbojna je uljasta tekućina i jedan od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Sumporna kiselina je nagrizajuća, uljasta, bezbojna tekućina, miješa se u svim omjerima sa vodom. To je snažna, anorganska kiselina s oksidirajućim i dehidratacijskim djelovanjem. Kada se sumporna kiselina pomiješa sa vodom, kiselina se uvijek dodaje u vodu, dolazi do egzotermne reakcije (reakcija pri kojoj se oslobađa energija-toplina). Ako se otopina pažljivo ne miješa, dodavanjem vode temperatura može porasti sve do temperature ključanja tekućine i prouzročiti špricanje tekućine. Koncentrirana kiselina uništava kožu i meso i može uzrokovati trajnu sljepoću ako dođe u dodir sa očima. Sumporna kiselina je jaka kiselina, koja u vodenoj otopini potpuno disocira na vodikove ione (H^+) i sulfatne ione (SO_4^{2-}). Svaka molekula otpušta dva iona vodika, H^+ , zato kažemo da je sumporna kiselina diprotonska kiselina. Razrijeđene otopine sumporne kiseline pokazuju sve karakteristike kiselina. One imaju kisel okus, provode električnu struju, neutraliziraju lužine, i nagrizaju kemijski aktivne metale pri čemu nastaje vodik (H_2). Od sumporne kiseline mogu nastati dvije normalne soli koje sadrže sulfatne ione (SO_4^{2-} - sulfati) i kisele soli koje sadrže hidrogensulfatne ione (HSO_4^- - hidrogensulfati), [12].

Neutralizacija natrijeve lužine i sumporne kiseline odvija se prema jednadžbi:



Odnosno:



Dnevno se za neutralizaciju troši:

$$m(H_2SO_4) = \frac{m(NaOH) \cdot M(H_2SO_4)}{2 \cdot M(NaOH)} = 613 \frac{kg}{dan} \quad (4.14)$$

Ako se koristi 96 % -tna otopina, to je:

$$m(H_2SO_4, 96 \%) = \frac{m(H_2SO_4)}{0,96} = 639 \frac{kg}{dan} \quad (4.15)$$

Volumen te otopine u najnepovoljnijem slučaju je:

$$V(H_2SO_4, 96 \%) = \frac{m(H_2SO_4, 96 \%) }{\rho_{H_2SO_4}} = 0,333 \text{ m}^3 \quad (4.16)$$

Na temelju proračuna slijedi da se za neutralizaciju 1 tone NaOH (100 %) troši 1,276 tone H_2SO_4 (96 %).

Za doziranje otopine H_2SO_4 preporučuje se dozirna pumpa s prosječnim kapacitetom dobave:

$$q_h = \frac{V(H_2SO_4, 96\%) }{24} = 13,8 \frac{L}{h} \quad (4.17)$$

Porast sadržaja sulfata u otpadnoj vodi zbog neutralizacije NaOH sa H_2SO_4 biti će približno:

$$m(SO_4^{2-}) = \frac{m(H_2SO_4) \cdot M(SO_4)}{M(H_2SO_4)} = 600 \frac{kg}{dan} \quad (4.18)$$

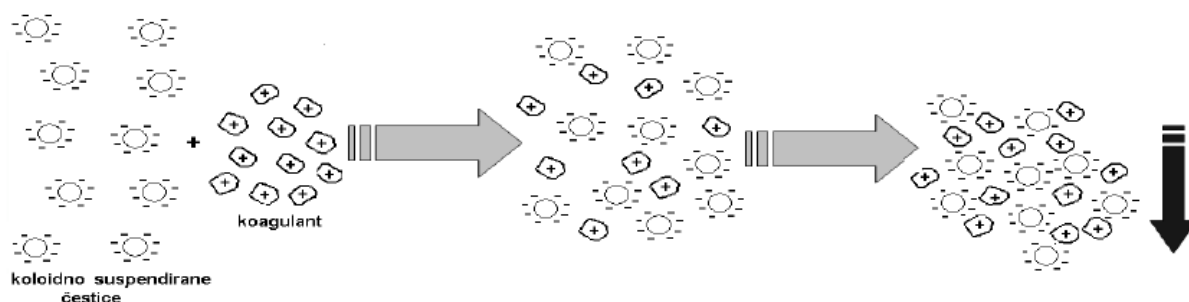
Uz dnevnu potrošnju vode od $128 \text{ m}^3/\text{dan}$, to odgovara masenoj koncentraciji:

$$\gamma(SO_4) = \frac{m(SO_4^{2-})}{q_v} = 4\,687 \frac{mg}{L} \quad (4.19)$$

Koncentracija sulfata od 4687 mg/L daleko premašuje maksimalno dopuštenu koncentraciju sulfata u otpadnoj vodi od 200 mg/L (tablica 1). Prema tome zabranjeno je korištenje sumporne kiseline za neutralizaciju natrijeve lužine.

4.2. Postupak koagulacije, flokulacije i taloženja

Proces koagulacije i flokulacije primjenjuje se radi uklanjanja koloidnih čestica iz vode koje karakteriziraju vrlo male dimenzije (1×10^{-6} m) i negativni naboj koji uzrokuje njihovu dugotrajnu stabilnost u koloidnim suspenzijama, odnosno, sprječava taloženje istih. Proces koagulacije i flokulacije temelji se na doziranju određenih kemijskih tvari, tzv. koagulanata, koji uzrokuju destabilizaciju, agregaciju i međusobno povezivanje koloidnih čestica, što uzrokuje njihovo taloženje pod utjecajem gravitacije (slika 10). Navedeni proces sastoji se od: koagulacije – koja podrazumijeva neutralizaciju negativnog naboja koloidnih čestica, odnosno njihovu destabilizaciju, te flokulacije – koja podrazumijeva agregaciju, međusobno povezivanje i taloženje koloidnih čestica.



Slika 10. Pojednostavljeni prikaz procesa koagulacije i flokulacije [13]

Destabilizaciju negativno nabijenih koloidnih čestica uzrokuje dodatak koagulanata. Koagulanti su kemijske tvari, odnosno metalne soli, koje u vodenom mediju hidroliziraju, pri čemu se oslobađaju kloridni ili sulfatni ioni i ioni vodika te nastaje voluminozni talog metalnog hidroksida. Tijekom navedene reakcije, oslobođeni sulfatni, kloridni ili vodikovi ioni neutraliziraju elektrostatski nabijene koloidne čestice te one poprimaju ulogu centra nukleacije na koji se vežu molekule nastalog voluminoznog taloga. Sve navedeno uzrokuje međusobno vezanje neutraliziranih koloidnih čestica u nakupine, tj. agregaciju, a potom, zbog povećanja mase i dimenzije čestica, njihovo taloženje. U praksi kondicioniranja vode kao koagulanti se najčešće primjenjuju soli aluminijske i željezne i to: aluminijski sulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$), željezni klorid (FeCl_3), natrijev aluminat (NaAlO_2), željezni(II) sulfat ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) i željezni(III) sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Na učinkovitost pojedinog koagulanta u procesu

kondicioniranja vode utječe niz čimbenika, od kojih su najvažniji fizikalno-kemijske karakteristike sirove vode, vrsta i doza koagulanta, vrijeme i brzina miješanja vode i koagulacijskog sredstva te primjena pomoćnih sredstava za flokulaciju. Utjecaj pojedinog navedenog čimbenika, kao i optimalna doza pojedinog koagulanta, ispituje se u laboratorijskim uvjetima pomoću Jar testa. Optimalnom dozom koagulanta smatra se najmanja doza kod koje doziranjem istog nastaje najviše flokula srednje veličine te mala količina sitnih čestica i najmanja mutnoća prije taloženja. Navedenim testom također je moguće odrediti optimalne vrijednosti i drugih procesnih parametara pri kojima će se postići najučinkovitije uklanjanje koloidnih čestica. Prevelike ili premale doze koagulanata nisu učinkovite jer mogu prouzrokovati nastanak koloidnih suspenzija, [13].

Koloidne čestice mogu se odstraniti iz vode jedino povećanjem veličine čestice, odnosno povećanjem brzine padanja (taloženja). Izbijanje naboja koloidnih čestica zove se koagulacija, a rast skoro neutralnih čestica u veće nakupine (flokule) zove se flokulacija. Bez koagulacije ne može nastupiti flokulacija, odnosno taloženje čestica, a samim procesom koagulacije ne možemo praktički odstraniti koloidne tvari iz vode. Neutralizacija naboja koloidne čestice i njeno uklanjanje iz vode, vrši se dodatkom sredstava za flokulaciju tzv. flokulanata, koji s koloidno dispergiranim česticama stvaraju veće aglomerate-flokule, koje se mogu ukloniti iz vode procesima sedimentacije ili filtracije. Flokulacija se odvija u dvije faze, koje se osnivaju na perikinetičkom i ortokinetičkom efektu.

Perikinetički efekt sastoji se u neutralizaciji naboja koloidnih čestica. Tu neutralizaciju vrše protuioni dodanog elektrolita. U toj fazi rada procesa flokulacije potrebno je osigurati intenzivno miješanje između vode koja sadrži koloidne čestice i sredstva za flokulaciju. *Ortokinetički efekt* očituje se u formiranju mikroflokula i krupnih flokula koje se dobro talože i filtriraju. U toj fazi rada mora se osigurati polagano kretanje vode, čime se potpomaže stvaranje krupnih flokula.

Vrijeme potrebno za flokulaciju vode ovisi o kvaliteti vode, sadržaju koloidnih čestica, temperaturi, pH vrijednosti i samoj količini dodanog sredstva za flokulaciju. Uklanjanje koloidnih čestica iz vode je otežano zbog malih dimenzija čestica i njihovog međusobnog odbijanja uslijed električne nabijenosti negativnim nabojima. Neutralizacijom naboja koloida

dodatkom sredstva za flokulaciju nastaju flokule koje je lako ukloniti iz vode procesima sedimentacije i filtracije.

Najčešća anorganska sredstva za flokulaciju su $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i FeCl_3 . Osim anorganskih sredstava za flokulaciju upotrebljavaju se i organski polielektroliti. Polielektroliti su razgranate dugolančane organske molekule koje na sebi nose naboje. Privlačenjem naboja koloida i polielektrolita nastaju flokule, [14].

Taloženje je proces gravitacijskog uklanjanja lebdećih (zrnatih i pahuljičastih) čestica iz vode kojima je gustoća veća od gustoće vode. U teoriji taloženja se kreće od pojedinačne i okrugle čestice, pretpostavljajući mirnu vodu i zanemarujući sve utjecaje koji ometaju ovaj proces. Kada se diskretna okrugla čestica pusti padati u mirnoj vodi nultom početnom brzinom ona ubrzava kretanje dok joj brzina, nakon određenog vremena ne postane konstantna. S obzirom na kvalitetu i karakter vode u procesu pročišćavanja, te na veličinu i masu lebdećih čestica, vertikalna brzina taloženja čestice v_t [cm/s] nalazi se u području gdje važi Stokesov zakon, koji glasi:

$$v_t = \frac{d^2 \cdot (\rho_t - \rho_{H_2O}) \cdot g}{0,18 \cdot \mu} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (4.20)$$

ρ_t gustoća koloidne čestice [kg/m^3],

ρ_{H_2O} gustoća vode [kg/m^3],

d promjer čestice [m],

g gravitacijska konstanta [m/s^2],

μ dinamička viskoznost [Pas].

Proces taloženja se odvija u posebnim objektima (bazenima) tako zvanim taložnicama. Danas se u praksi pročišćavanja vode primjenjuju dvije osnovne vrste taložnika, ovisno o smjeru toka u njima:

- horizontalni taložnici,
- vertikalni taložnici.

Ovo su takozvani konvencionalni taložnici. Radi intenzifikacije procesa taloženja grade se i specijalni taložnici. Taloženje u posebnim (specijalnim) taložnicima odnosi se na taloženje u:

- cijevnim i pločastim (lameliranim) taložnicima,
- taložnicima s lebdećim muljem, [15].

4.2.1. Proračun postrojenja

Postupkom koagulacije i flokulacije očekuje se određeno smanjenje vrijednosti KPK, BPK₅, suspendiranih tvari, taloživih stvari, a u nekoj mjeri i detergenata. Proračun postrojenja napravljen je s ranije definiranim protokom otpadne vode, $q = 0,75 \text{ L/s}$.

Brzo miješanje

U novije vrijeme, istraživanja koagulacije/flokulacije ukazuju na važnost brzog miješanja u samom procesu. Primarna svrha brzog miješanja je postizanje destabilizacije koloidnih čestica, koje se nalaze u vodenom sustavu. Neki autori optimalnim predlažu vrijeme miješanja kraćim od jedne minute, dok drugi autori predlažu vrijeme zadržavanja od minute za brzo miješanje. Općenito se smatra da su najvažniji parametri dizajna brzog miješanja intenzitet i trajanje miješanja, [16]. Preporučene vrijednosti parametara brzog miješanja dane su tablicom 4.

Tablica 4. Parametri brzog miješanja [17]

Vrijeme kontakta (s)	20	30	40	> 40
Gradijent brzine (1/s)	1000	900	790	700

Ulazni podaci:

Miješanje turbinskom mješalicom sa šest ravnih lopatica.

Gradijent brzine:

$$G_m = 790 \text{ s}^{-1}$$

Vrijeme retencije:

$$t_r = 40 \text{ s}$$

Temperatura:

$$T = 293 \text{ K}$$

Dinamička viskoznost:

$$\mu = 1,139 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$$

Gustoća:

$$\rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Protok:

$$q = 0,00075 \frac{m^3}{s}$$

Rezultati:

Volumen spremnika:

$$V_m = q \cdot t_r = 0,030 m^3 \quad (4.21)$$

Snaga miješala:

$$P_m = G_m^2 \cdot V_m \cdot \mu = 21,32 W \quad (4.22)$$

Dimenzije spremnika:

$$l = \sqrt[3]{V_m} = 0,311 m \quad (4.23)$$

Promjer lopatica:

$$d_i = 0,4 \cdot l = 0,124 m \quad (4.24)$$

Rotorska konstanta:

$$K_T = 6,3$$

Broj okretaja miješalice:

$$n = \sqrt[3]{\frac{P}{K_T \cdot d_i^5 \cdot \rho}} = 4,9 \frac{okr}{s} = 294 \frac{okr}{min} \quad (4.25)$$

Sporo miješanje

Nakon brzog miješanja slijedi nešto dulji period sporog miješanja, za vrijeme kojeg se odvija ortokinetička flokulacija. Posebno za razrijeđene suspenzije, kada brzina sudara može biti mala, potreban je duži period sporog miješanja da bi se stvorile što veće flokule. Također, pokazalo se da je produkt G_t od velike važnosti, te da su njegove vrijednosti za uspješnu flokulaciju najčešće u području $5 \cdot 10^4$, [18].

Ulazni podaci:

Gradijent brzine:

$$G_f = 80 \text{ s}^{-1}$$

Vrijednost G_t :

$$G_t = 6 \cdot 10^4$$

Rezultati:

Vrijeme retencije:

$$t_{rf} = \frac{G_t}{G_f} = 750 \text{ s} \quad (4.26)$$

Obujam flokulacije:

$$V_f = q \cdot t_{rf} = 0,562 \text{ m}^3 \quad (4.27)$$

Snaga miješala:

$$P_f = G_f^2 \cdot V_f \cdot \mu = 4,10 \text{ W} \quad (4.28)$$

Flokulacija u dva stupnja

U mehaničkom flokulatoru, znanom kao flokulator s lopaticama, u svakoj flokulacijskoj pregradi voda se podvrgava polaganom miješanju. To uzrokuje sudaranje primarnih čestica i njihov rast u flokule. Obično se u praksi koriste 1 do 4 komore. Vrlo često se komore s miješanjem istih volumena spajaju u seriju, [18].

Prvi stupanj flokulacije

Gradijent brzine:

$$G_1 = 100 \text{ s}^{-1}$$

Volumen prvog spremnika:

$$V_1 = \frac{V_f}{2} = 0,281 \text{ m}^3 \quad (4.29)$$

Snaga miješala:

$$P_1 = G_1^2 \cdot V_1 \cdot \mu = 3,20 \text{ W} \quad (4.30)$$

Drugi stupanj flokulacije

Gradijent brzine:

$$G_2 = 60 \text{ s}^{-1}$$

Volumen drugog spremnika:

$$V_2 = \frac{V_f}{2} = 0,281 \text{ m}^3 \quad (4.31)$$

Snaga miješala:

$$P_2 = G_2^2 \cdot V_2 \cdot \mu = 1,15 \text{ W} \quad (4.32)$$

Turbinska mješalica sa zakrivljenjim lopaticama

Prvi stupanj flokulacije

Dimenzije spremnika:

$$l_f = \sqrt[3]{V_1} = 0,655 \text{ m} \quad (4.33)$$

Promjer lopatica:

$$d_i = 0,4 \cdot l_f = 0,262 \text{ m} \quad (4.33)$$

Rotorska konstanta:

$$K_T = 4,8$$

Broj okretaja miješalice 1:

$$n_1 = \sqrt[3]{\frac{P_1}{K_T \cdot d_i^5 \cdot \rho}} = 0,81 \frac{\text{okr}}{\text{s}} = 49 \frac{\text{okr}}{\text{min}} \quad (4.34)$$

Brzina miješalice 1:

$$v_1 = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_1}{60} \cdot r_i = 0,67 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.35)$$

Reynoldsov broj:

$$Re = \frac{n_1 \cdot d_i^2 \cdot \rho}{\mu} = 48\,816 \quad (4.36)$$

Froudeov broj:

$$Fr = \frac{n_1^2 \cdot d_i}{g} = 0,017 \quad (4.37)$$

Drugi stupanj flokulacije

Dimenzije spremnika:

$$l_f = \sqrt[3]{V_1} = 0,655 \text{ m} \quad (4.38)$$

Promjer lopatica:

$$d_i = 0,4 \cdot l_f = 0,262 \text{ m} \quad (4.39)$$

Rotorska konstanta:

$$K_T = 4,8$$

Broj okretaja miješalice 2:

$$n_2 = \sqrt[3]{\frac{P_2}{K_T \cdot d_i^5 \cdot \rho}} = 0,58 \frac{\text{okr}}{\text{s}} = 35 \frac{\text{okr}}{\text{min}} \quad (4.40)$$

Brzina miješalice 2:

$$v_2 = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_2}{60} \cdot r_i = 0,48 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.41)$$

Reynoldsov broj:

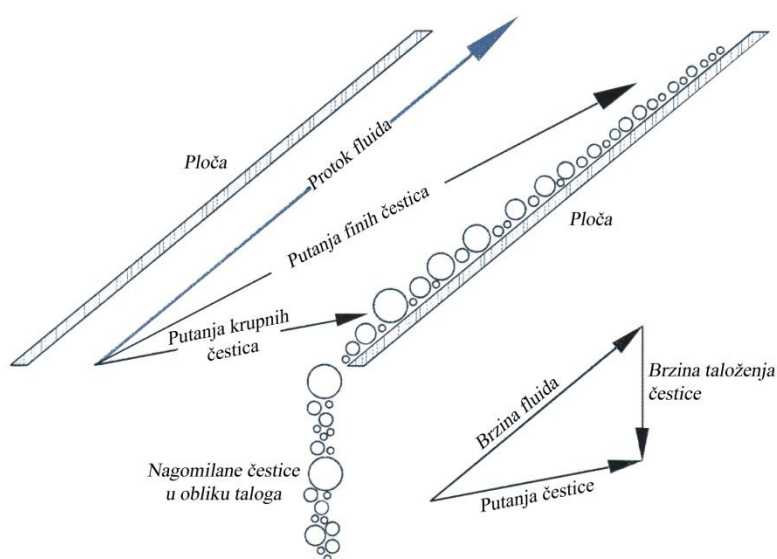
$$Re = \frac{n_2 \cdot d_i^2 \cdot \rho}{\mu} = 34\,955 \quad (4.42)$$

Froudeov broj:

$$Fr = \frac{n_2^2 \cdot d_i}{g} = 0,009 \quad (4.43)$$

Pločasti taložnik

Pločasti taložnici su nastali kao tendencija da se učinak taloženja teoretski približi očekivanom, te da se vrijeme taloženja, koje je relativno dugo, što više skрати. Ovi taložnici se grade kao bazeni u vidu snopa, pod određenim kutem prema horizontali, u koji se ugrađuje sustav paralelnih ploča (lamela). Međusobni razmaka lamela iznosi reda veličine 5 do 7 cm. Kroz ugrađene ploče uzlazno protječe voda opterećena lebdećim česticama i na tom putu oslobađa znatnog djela suspenzija za osjetno kraće vrijeme u odnosu na konvencionalne taložnike.



Slika 11. Princip rada pločastog taložnika[19]

Reynoldsov broj poprima vrijednosti koje bez daljnjega osiguravaju slojevito tečenje, a Froudeov broj se kreće u granicama vrijednosti kod kojih je u potpunosti osigurana stabilnost tečenja. Analiza i ispitivanje vezani za probleme uklanjanja mulja rezultirali su utvrđivanjem optimalnog kuta nagiba protočnih elemenata u granicama od 45 do 60°. Time je osigurano neprekinuto gravitacijsko otjecanje mulja. Duljina protočnih elemenata je približno jednaka dvadeseterostrukoј vrijednosti karakteristične dimenzije protočnog elementa, što u konačnosti rezultira smanjenjem potrebne dubine vode u taložniku. Površinsko opterećenje PO, odnosno kritična vertikalna brzina taloženja čestica v_{tkr} , se definira izrazom:

$$PO = v_{tkr} = K_s \cdot \frac{q}{A_s} \quad (4.44)$$

- K_s - koeficijent čija vrijednost ovisi o nagibu i duljini protočnih elementa,
 q - protok zonom taloženja [m^3/s],
 A_s - površina zone taloženja [m^2].

Vrijednost koeficijenta K_s je osjetno manja od 1. Kod cijevnih i pločastih taložnika se prema tome postiže višestruko smanjenje kritične brzine taloženja, odnosno zadržavanjem iste kritične brzine taloženja moguće je višestruko povećati dotok, odnosno višestruko smanjiti površinu zone taloženja u odnosu na konvencionalne taložnike. Prednosti pločastih taložnika su u osjetno kraćem vremenu, manjem volumenu objekta i manjim investicijskim troškovima, [15].

Protok vode:

$$q = 0,00075 \frac{m^3}{s}$$

Brzina toka:

$$v_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$$

Kritična brzina taloženja:

$$v_{tkr} = 3,5 \cdot 10^{-4} \frac{m}{s}$$

Nagib lamela:

$$\beta = 60^\circ$$

Kinematička viskoznost:

$$\nu = 1,31 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

Razmak između ploča:

$$s_e = 0,06 \text{ m}$$

Duljina protočnog elementa:

$$l = 20 \cdot s_e = 1,2 \text{ m} \quad (4.45)$$

Površina zone taloženja:

$$A_s = K_s \cdot \frac{q}{v_{tkr}} = 0,8 \text{ m}^2 \quad (4.46)$$

Reynoldsov broj:

$$Re = \frac{v_0 \cdot s_e}{\nu} = 114 \quad (4.47)$$

Froudeov broj:

$$Fr = \frac{v_0^2}{g \cdot s_e} = 1,062 \cdot 10^{-5} \quad (4.48)$$

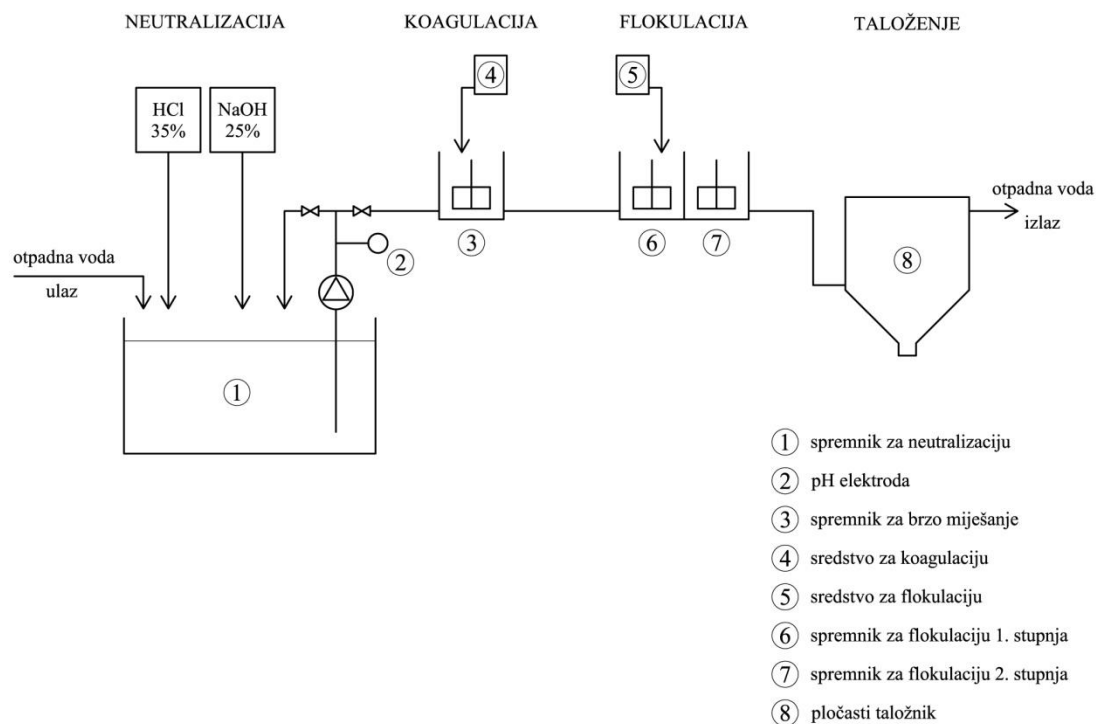
Vrijeme retencije:

$$t_r = \frac{l}{v_0} = 480 \text{ s} \quad (4.49)$$

Opis sustava za neutralizaciju i naknadno taloženje

Rezimirajući rezultate proračuna može se zaključiti da je postupak koagulacije i flokulacije otpadnih voda pogona "Dorada" potrebno imati nakon korekcije pH vrijednosti. Sustav za obradu otpadnih voda neutralizacijom i naknadnim taloženjem sastoji se od:

- spremnika za neutralizaciju,
- sustava za doziranje sredstva za koagulaciju uz brzo miješanje,
- sustava za flokulaciju u dva stupnja,
- pločastog taložnika.



Slika 12. Shema sustava za neutralizaciju i taloženje

4.3. Rekuperacija natrijeve lužine

U ovom dijelu rada razradit će se inovativni pristup rekuperacije otpadnih voda s ciljem ponovnog korištenja natrijeve lužine. Za rekuperaciju otpadnih voda koristit će se keramička membrana. Pročišćenu razrijeđenu lužinu potrebno je maksimalno iskoristiti u sustavu. Za ostatak lužine u sustavu predviđen je trostupanjski vakuumski uparivač. Višak lužine koji se ne uspije rekuperirati i upariti potrebno je neutralizirati.

4.3.1. Membranski proces

Membrana je fizička barijera koja uz određenu selektivnost separira odnosno priječi prolaz česticama i otopljenim tvarima. Pritom postoje različiti mehanizmi zadržavanja (separacije) čestica i otopljenih tvari:

- prosijavanje uslijed razlike u veličini pora i veličini čestica,
- separacija uslijed razlike u afinitetu i difuzivnosti,
- zadržavanje uslijed razlike u naboju molekula odnosno čestica.

Najvažniji procesni parametri membrana su:

- fluks ili specifični protok:

$$J = \frac{q_v}{A_e} \left[\frac{m^3}{m^2s} \right] \quad (4.50)$$

q_v - protok permeata [m^3/s],

A_e - efektivna površina membrane [m^2],

- selektivnost membrane-definirana stupnjem zadržavanja soli na membrani:

$$R = \frac{C - C_p}{C} \quad [\%] \quad (4.51)$$

C - koncentracija tvari u ulaznoj vodi,

C_p - koncentracija tvari u permeatu.

Stupanj separacije R kreće se u vrlo širokom rasponu, te ovisi o vrsti soli i kvaliteti membrane, [20].

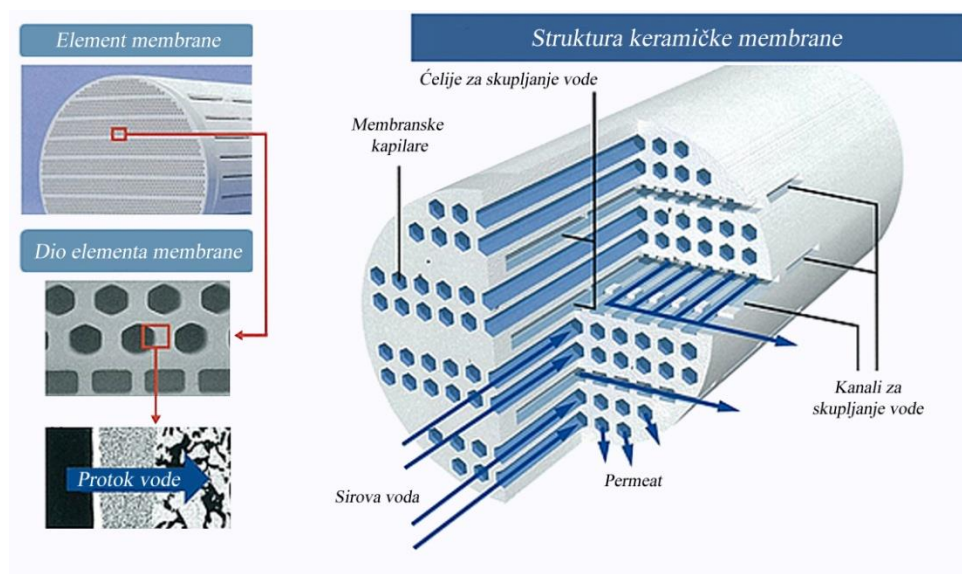
Postupci obrade otpadnih voda membranama pokazale su se održivim rješenjem. Međutim, takvi postupci obrade vode pokazuju i neke nedostatke kao što je retencija protoka koja vodi onečišćenju membrane. Stoga otpadne vode moraju biti prethodno obrađene da bi se izbjeglo onečišćenje membrane, [21].

Dok se mikrofiltracijom(MF) uklanjaju suspendirane i koloidne čestice, ultrafiltracija(UF) omogućuje uklanjanje čestica i molekula većih od 10 nm. Stoga se navedeni postupci mikrofiltracije i ultrafiltracije koriste kao predobrada vode nanofiltraciji(NF) i reverznoj osmozi(RO). Nanofiltracijom se odstranjuju molekule malih težina i neke soli, dok se reverznom osmozom uklanjaju ioni.

Prilikom odabira prikladne membrane za ultrafiltraciju, MWCO(molecular weight cut-off) je važan parametar. MWCO je termin koji se odnosi na veličinu pora, a definira se kao najniža molekularna masu koje će se 90% zadržati na membrani. MWCO se izražava u Daltonima(Da). Dalton je jedinica koja se koristi za izražavanje mase atoma i molekularne mase, a za izražavanje molekularne mase velikih proteina i sličnih makromolekula služe se često i tisuću puta većom jedinicom, kilodaltonom (kDa). Međutim, samo veličina pora nije dovoljan parametar za određivanje propusnosti membrane. Treba uzeti u obzir oblik i fleksibilnost molekula otopljene tvari, te njihovu interakciju s membranskim materijalom. Stoga je kemijska i toplinska otpornost od velikog značaja za membranske materijale. Izvedba same membrane također je bitna za sprječavanje začepljenja membrane, [5].

U novije vrijeme za obradu vode ultrafiltracijom koriste se keramičke membrane. Neke od prednosti keramičkih membrana nad polimernim membranama su visoka kemijska, mehanička i toplinska otpornost, dulji životni vijek, te im je stupanj propusnosti viši nego kod polimernih membrana. Ostale prednosti keramičkih membrana su mogućnost korištenja pare za sterilizaciju i protupranje, visok fluks permeata, otpornost prema abraziji, otpornost prema bakterijama. Osim toga cijena keramičkih membrana je u padu zadnjih nekoliko godina, [22].

Filtracijski membranski modul sastoji se od šupljih vlakana. Cjevčice ili kapilare su izrađene od keramike, te se na slobodnim krajevima drže zajedno poput snopa. Slika 13. prikazuje strukturu jednog takvog membranskog modula.



Slika 13. Keramička membrana [23]

Moguće su dvije vrste filtracija. Prva je kada sva napojna voda nastrujava na membranu (directflow). Problem ovakve filtracije je kratki vijek trajanja membrana, a voda ipak nije tako skup medij da bi se ovakav način filtracije finansijski isplatio. Drugi način filtracije je tangencijalna filtracija (crossflow) gdje dio vode izlazi kao filtrat, a manji dio kao koncentrat. Začepljivanje membrane je rjeđe, potreba za pranjem je manja, a samim time i vijek trajanja membrane je duži.

Pod utjecajem transmembranskog tlaka voda protječe kroz membranu, a čestice se nakupljaju na membranskoj površini. Kroz male pore na membrani se učinkovito uklanjaju suspendirane tvari uključujući i mikroorganizme iz vode. Te čestice se nakupljaju na površini i stvaraju sloj nakupina što otežava rad sustava pa je potrebno periodično preketanje procesa da bi se uklonile nakupine s površine membrane (protupranje), [24].

4.3.2. Opis sustava rekuperacije otpadnih voda

Inovativni pristup obrade otpadne vode temelji se na rekuperaciji i ponovnom korištenju natrijeve lužine. Za rekuperaciju otpadne vode predviđena je keramička membrana. Kako se radi o lužini, keramička membrana se zbog svoje visoke kemijske otpornosti pokazala optimalnim izborom. Dio pročišćene vode niže koncentracije predviđen je za pripremu 25 %-tne lužine, koja se koristi u procesu mercerizacije. Ostatak pročišćene vode niže koncentracije potrebno je neutralizirati prije ispuštanja u kanalizaciju. Sva pročišćena voda više koncentracije predviđena je za uparivanje.

Nakon završenog postupka mercerizacije, lužina se ispire 45 sekundi toplom vodom temperature 80 °C, a poslije toga 45 sekundi hladnom vodom temperature 18 °C. Količine vode za toplo i hladno ispiranje su jednake. Voda dobivena ispiranjem natrijeve lužine u postupku mercerizacije je izrazito alkalna. Ukupni protok vode dobiven ispiranjem je 2700 L/h. S obzirom na to da se lužina prvo ispire toplom vodom, koncentracija natrijeve lužine u toploj vodi znatno je veća nego u hladnoj vodi. Kemijskom analizom napravljenom u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, dobivene su koncentracije u toploj i hladnoj vodi. Koncentracija natrijeve lužine u toploj vodi iznosi 1,4 %, a u hladnoj 0,2 %.

Za postupak uparivanja potrebna je otopina više koncentracije, tako se smanjuje potrošnja ogrjevnice pare potrebne za ugušćivanje otopine. S obzirom da je koncentracija od 1,4 % u toploj vodi dosta niska, potrebno je postići višu koncentraciju otopine na ulazu u uparivač. Da bi se na ulazu u uparivač osigurala otopina više koncentracije, potrebno je odrediti pravilan omjer otpadnih voda od toplog i hladnog ispiranja. To je riješeno tako da se voda u prvih 30 sekundi toplog ispiranja odvodi u jedan spremnik, a ostatak vode u posljednjih 15 sekundi toplog ispiranja se odvodi u isti spremnik u koji odlazi voda od hladnog ispiranja. Prije obrade otpadne vode, zamišljeno je da topla voda prođe kroz izmjenjivač topline, čime bi se iskoristila toplina koju nosi. Koncentracija vode dobivene toplim ispiranjem u prvih 30 sekundi iznosi 2,2 %. Koncentracija ostataka vode dobivene toplim ispiranjem u posljednjih 15 sekundi, te hladnim ispiranjem u trajanju 45 sekundi iznosi 0,2 %. Omjer protoka dosadašnje tople i hladne vode se promijenio te iznosi 1:2, odnosno 33,3 % ukupnog protoka odlazi u jedan spremnik, a 66,6 % u drugi spremnik.

Kako topla voda prolazi kroz izmjenjivač topline, te samim time predaje svoju toplinu, govorit ćemo o vodi više i niže koncentracije. Protok otpadne vode više koncentracije sada je 900 L/h, a hladne 1800 L/h.

Sustav rekuperacije otpadnih voda sastoji se od dva odvojena spremnika u kojima se sakuplja voda više i niže koncentracije dobivena ispiranjem lužine u postupku mercerizacije. Na početku samog procesa voda više i niže koncentracije iz spremnika šaržno prolazi kroz vrećaste filtere (0,1 μm), čime se uklanjaju grube disperzije. Nakon prolaska kroz vrećaste filtere, voda se sakuplja u novom recirkulacijskom spremniku gdje joj se dodaju koagulanti radi uklanjanja koloidno suspendiranih tvari. Iz toga spremnika voda uz pomoć pumpe recirkulira kroz keramičku membranu. Keramička membrana odvaja čestice i molekule veće od 10 nm, te ih kao koncentrat vraća u recirkulacijski spremnik. U spremniku se čestice talože, gdje se pomoću pumpe za mulj uklanjaju s dna spremnika. Permeat koji se dobiva prolaskom otpadne vode kroz keramičku membranu sakuplja se u dva odvojena spremnika permeata više i niže koncentracije. Voda iz spremnika niže koncentracije (0,2 %) odlazi u spremnik za pripremu lužine, u kojem se miješa s 50 %-tnom otopinom natrijeve lužine. Količinu permeata niže koncentracije (0,2 %) i guste otopine (50 %) potrebno je pomiješati u odgovarajućem omjeru, tako da se na izlazu dobije 25 %-tna otopina lužine potrebna za novu šaržu u postupku mercerizacije. Višak otpadne vode niže koncentracije koja se ne utroši za pripremu otopine lužine, potrebno je neutralizirati prije ispuštanja u kanalizaciju. Sva voda više koncentracije sakupljena u spremniku permeata ide u sustav uparivanja, koji je detaljnije opisan u idućem poglavlju. U nastavku je prikazan proračun potrebnih protoka za dobivanje maksimalne iskoristivosti razrijeđene lužine. Slika 14. prikazuje opisani sustav.

Proračun

Ukupni protok vode iz postupka mercerizacije:

$$q_{uk} = 2700 \frac{L}{h}$$

Protok vode koncentracije 2,2 % :

$$q_{2,2\%} = 900 \frac{L}{h}$$

Protok vode koncentracije 0,2 % :

$$q_{0,2\%} = 1800 \frac{L}{h}$$

Protok pripravljene 25 %-tne lužine:

$$q_{25\%} = 146,2 \frac{L}{h}$$

Protok permeata koncentracije 2,2 % :

$$q_{p2,2\%} = 900 \frac{L}{h}$$

Protok permeata koncentracije 0,2 % :

$$q_{p0,2\%} = 1800 \frac{L}{h}$$

Koncentracija jače lužine:

$$\xi_{2,2\%} = 0,022$$

Koncentracija slabije lužine:

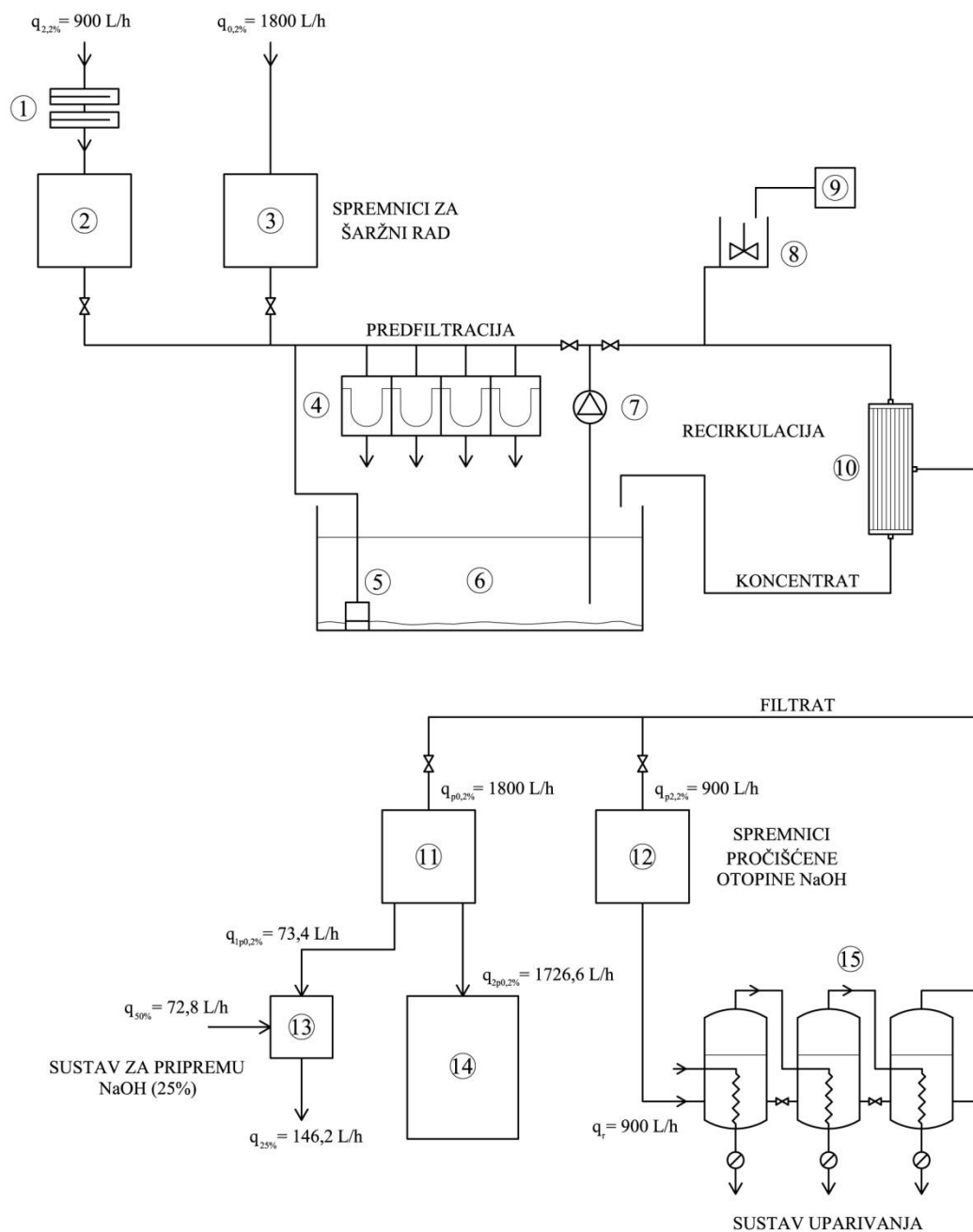
$$\xi_{0,2\%} = 0,002$$

Količina permeata koncentracije 0,2 % potrebnog za pripremu 25 %-tne lužine:

$$\begin{aligned} q_{p0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%} + q_{50\%} \cdot \xi_{50\%} &= q_{25\%} \cdot \xi_{25\%} \\ q_{p0,2\%} + q_{50\%} &= q_{25\%} \\ q_{p0,2\%} &= q_{25\%} - q_{50\%} \\ q_{50\%} \cdot (\xi_{50\%} - \xi_{0,2\%}) &= q_{25\%} \cdot (\xi_{25\%} - \xi_{0,2\%}) \\ q_{50\%} &= q_{25\%} \cdot \frac{(\xi_{25\%} - \xi_{0,2\%})}{(\xi_{50\%} - \xi_{0,2\%})} = 72,8 \frac{L}{h} \\ q_{1p0,2\%} &= q_{25\%} - q_{50\%} = 73,4 \frac{L}{h} \end{aligned} \quad (4.52)$$

Količina permeata kojeg je potrebno neutralizirati:

$$q_{2p0,2\%} = q_{p0,2\%} - q_{1p0,2\%} = 1726,6 \frac{L}{h} \quad (4.53)$$



- | | |
|------------------------------------|--|
| ① izmjenjivač topline | ⑨ sredstvo za koagulaciju |
| ② spremnik vode koncentracije 2,2% | ⑩ keramička membrana (1 kDa) |
| ③ spremnik vode koncentracije 0,2% | ⑪ spremnik permeata koncentracije 0,2% |
| ④ vrećasti filter | ⑫ spremnik permeata koncentracije 2,2% |
| ⑤ pumpa za mulj | ⑬ spremnik za pripremu NaOH(25%) |
| ⑥ recirkulacijski spremnik | ⑭ spremnik za neutralizaciju |
| ⑦ recirkulacijska pumpa | ⑮ trostupanjski vakuum uparivač |
| ⑧ spremnik za miješanje | |

Slika 14. Shema sustava rekuperacije otpadnih voda

Količina utrošene lužine:

$$q_u(\text{NaOH}) = q_{2,2\%} \cdot \xi_{2,2\%} + q_{0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%} = 23,4 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (4.54)$$

Količina regenerirane lužine:

$$q_r(\text{NaOH}) = q_{p2,2\%} \cdot \xi_{2,2\%} + q_{1p0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%} = 19,95 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (4.55)$$

Količina neiskorištene lužine:

$$q_n(\text{NaOH}) = q_{2p0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%} = 3,45 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (4.56)$$

Korisnost sustava rekuperacije:

$$\eta_r = \frac{q_r(\text{NaOH})}{q_u(\text{NaOH})} = \frac{q_{p2,2\%} \cdot \xi_{2,2\%} + q_{1p0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%}}{q_{2,2\%} \cdot \xi_{2,2\%} + q_{0,2\%} \cdot \xi_{0,2\%}} = 0,85 \quad (4.57)$$

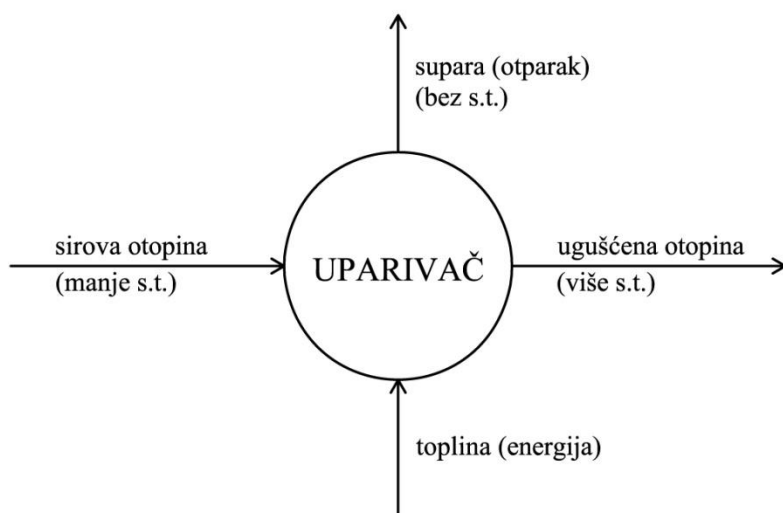
S obzirom da bi se 900 L/h vode više koncentracije (2,2 %) u potpunosti iskoristilo u vakuum uparivaču, za dobivanje ugušćene 25 %-tne otopine, te bi se manji dio vode od 73,4 L/h niže koncentracije (0,2 %) iskoristio za pripremu nove 25 %-tne otopine natrijeve lužine, možemo reći da je iskoristivost vrlo dobra. Ostatak vode od 1726,6 L/h koji se ne bi uspio iskoristiti, prije ispuštanja u kanalizaciju bilo bi potrebno neutralizirati. Kako se radi o vodi niže koncentracije (0,2 %), gubitak natrijeve lužine iznosio bi 15 %. Što znači da bi se na temelju proračuna, inovativnim sustavom rekuperacije iskoristilo 85 % natrijeve lužine iz otpadnih voda, odnosno od ukupno 23,4 kg/h natrijeve lužine, ponovno bi se uspjelo upotrijebiti 19,95 kg/h.

4.4. Uparivanje natrijeve lužine

Uparivanje se provodi u uparnim uređajima, načelno tako da se otopini dovodi toplina uslijed čega ona provrije te otpušta otapalo. Cilj postupaka uparivanja može biti trojak:

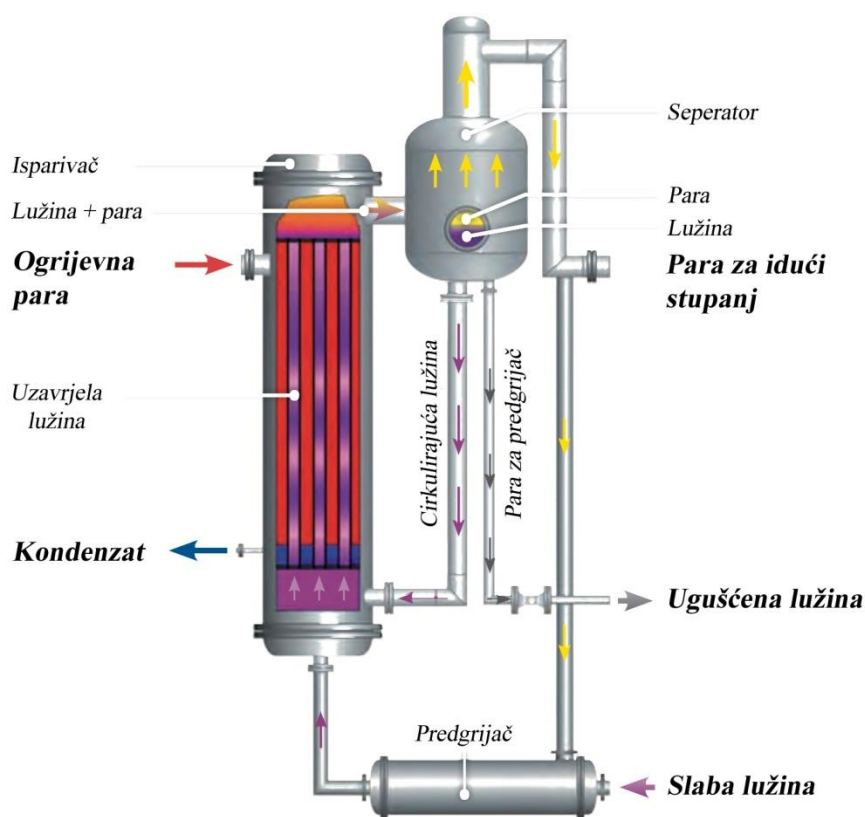
- dobivanje čiste suhe tvari,
- dobivanje čistog otapala,
- dobivanje otopine s povećanom koncentracijom suhe tvari (ugušćivanje).

Centralni uređaj u postupku uparivanja je uparivač-posebna vrsta izmjenjivača topline u kojem se otopini dovodi toplina uslijed čega ona vrije i otpušta paru otapala. Tokovi mase i energije kroz uparivač prikazani su na slici 15.



Slika 15. Tokovi mase i energije u uparivaču[25]

Koncentracija ξ suhe tvari uobičajeno se izražava kao maseni udio (ili postotak) suhe tvari u otopini. Sirova otopina dakle ulazi u uparivač s niskom koncentracijom suhe tvari ξ_r . U uparivaču joj se dovodi toplina kako bi otopina uzavrela i otpustila traženu količinu pare otapala. Ta se para u postupcima uparivanja naziva suparom i ona, kako je već rečeno ne sadrži suhe tvari ($\xi_w=0$). Iz uparivača osim supare izlazi i ugušćena otopina s povećanom koncentracijom suhe tvari $\xi_a > \xi_r$ ili u nekim slučajevima kao osušena suha tvar ($\xi_a=1$) kao što je slučaj npr. u uređajima za proizvodnju mlijeka u prahu. Slika 16. prikazuje princip rada jednostupanjskog uparivača.



Slika 16. Jednostupanjski uparivač [26]

Toplina potrebna za zagrijavanje i uparivanje otopine može se dovoditi na razne načine. U industrijskim uparnim stanicama u velikoj većini slučajeva to se čini putem ogrjevnice pare. Para kao nositelj toplote ima nekoliko bitnih prednosti pred ostalim mogućim izvorima toplote, kao što je velika latentna toplota koja se odaje pri konstantnoj temperaturi uz velik koeficijent prijelaza toplote, [26].

Utrošak ogrjevnice pare smanjuje se s povećanjem broja stupnjeva. Utrošak pare nije točno obrnuto proporcionalan broju stupnjeva, nego je zbog gubitaka nešto veći. Za prvu procjenu utroška pare može se upotrebljavati iduća formula:

$$q_{md} = \frac{1,1 \cdot q_{mw}}{n \cdot 0,9} \quad (4.58)$$

q_{mw} - protok supare [kg/s],

n - broj stupnjeva uparivača.

U sklopu isparnog uređaja s više stupnjeva svaki se aparat može smatrati kao samostalni jednostupanjski isparivač. Prema načinu protoka otopine kroz isparni uređaj razlikujemo ove spojeve:

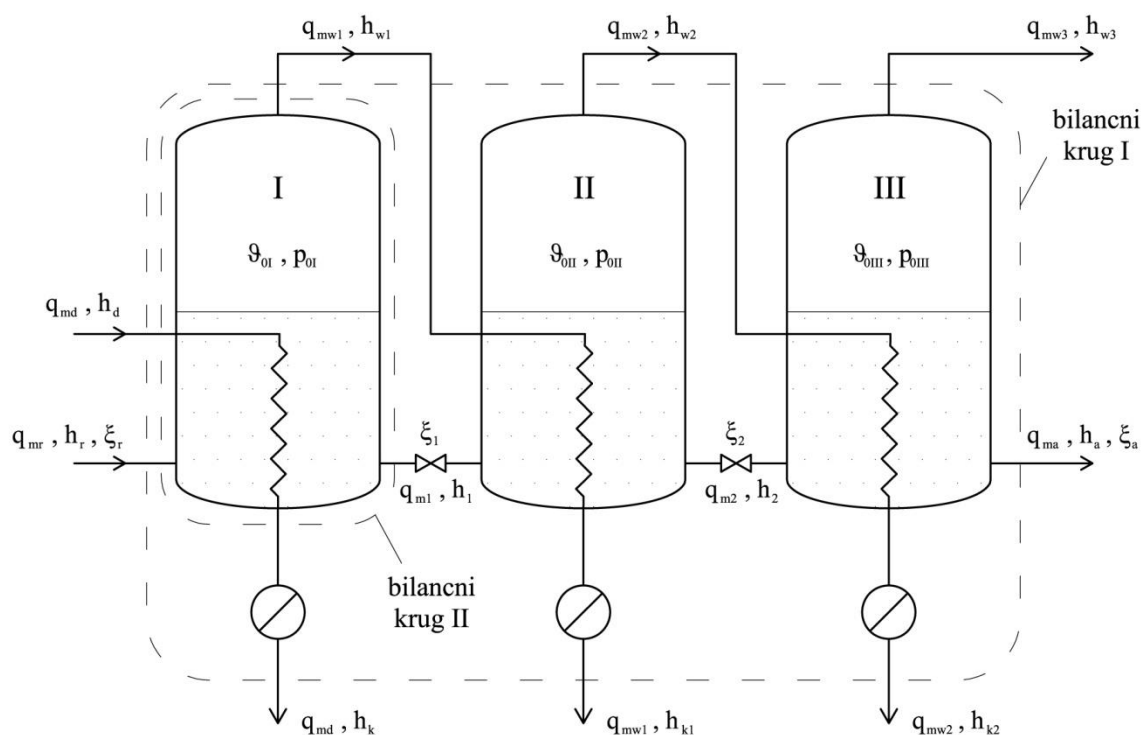
- istostrujni,
- protustrujni,
- paralelni,
- miješani, [27].

Uparivanje u vakuumu

Sam vakuum uparivač se ne razlikuje bitno od uparivača pri atmosferskom tlaku, osim što mora sadržavati dodatne elemente. Ponajprije je za takav uređaj neophodan kondenzator supare. Kod vakuumske uparivanja je jedini praktični način odvoda supare putem kondenzacije i pumpe za kondenzat. Pri tome će upravo kondenzator, odnosno točnije rečeno, temperatura kondenzacije određivati tlak uparivanja, a pumpa će kondenzat odvesti na atmosferski tlak. Bez obzira na tlak kondenzacije, na svaki kondenzator bit će potrebno priključiti barem jednu vakuum pumpu za odvod tzv. permanentnih plinova. Radi se o plinovima koji ne mogu kondenzirati u uvjetima tlaka i temperature kakvi vladaju u kondenzatoru, [25].

4.4.1. Opis sustava za uparivanje otpadnih voda

Za sustav uparivanja otpadne vode iz procesa mercerizacije predviđen je istosmjerni trostupanjski vakuum uparivač. Radi samog obima zadatka, u kojem je potrebno napraviti osnovno dimenzioniranje opreme s proračunom se nije ulazilo u detalje. Pretpostavljeno je da razrijeđena lužina ulazi u uparivač s temperaturom vrenja, te da su količine supare sva tri stupnja jednake. Slika 17. prikazuje predviđeni trostupanjski uparivač, čiji je proračun dan u nastavku.



Slika 17. Shema trostupanjskog vakuum uparivača

Proračun uparivača

Protok sirove otopine:

$$q_{mr} = 900 \frac{kg}{h}$$

Koncentracija sirove otopine:

$$\xi_r = 0,022$$

Koncentracija ugušćene otopine:

$$\xi_a = 0,25$$

Tlak ogrjevne pare:

$$p_d = 6 \text{ bar}$$

Temperatura ogrjevne pare:

$$\vartheta_d = 158,83 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Ukupna isparena voda:

$$q_{mwuk} = q_{mr} \cdot \left(1 - \frac{\xi_r}{\xi_a}\right) = 820,8 \frac{kg}{h} \quad (4.59)$$

Protok ugušćene otopine:

$$q_{ma} = q_{mr} - q_{mwuk} = 79,2 \frac{kg}{h} \quad (4.60)$$

Regenerirana lužina:

$$q_{NaOH} = q_{ma} \cdot \xi_a = 19,8 \frac{kg}{h} \quad (4.61)$$

Materijalne bilance

Bilanca ukupne mase za bilancni krug I:

$$q_{md} + q_{mr} = q_{md} + q_{mw1} + q_{mw2} + q_{mw3} + q_{ma} \quad (4.62)$$

Iz čega slijedi maseni tok supare III. stupnja:

$$q_{mw3} = q_{mr} - q_{ma} - q_{mw1} - q_{mw2} \quad (4.63)$$

Bilanca suhe tvari za bilancni krug I:

$$\begin{aligned} q_{mr} \cdot \xi_r &= q_{ma} \cdot \xi_a \\ q_{ma} &= q_{mr} \cdot \frac{\xi_r}{\xi_a} \end{aligned} \quad (4.64)$$

Bilanca tvari za bilancni krug II oko uparivača I:

$$q_{mr} = q_{mw1} + q_{m1} \quad (4.65)$$

Dok je odgovarajuća bilanca suhe tvari:

$$q_{mr} \cdot \xi_r = q_{m1} \cdot \xi_1 \quad (4.66)$$

Maseni tok ugušćene otopine između I. i II. stupnja:

$$q_{m1} = q_{mr} \cdot \frac{\xi_r}{\xi_1} \quad (4.67)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.67) u jednadžbu (4.65) slijedi:

$$q_{mw1} = q_{mr} \cdot \left(1 - \frac{\xi_r}{\xi_1}\right) \quad (4.68)$$

Količina supare III. stupnja uparivača:

$$q_{mw3} = q_{mr} \cdot \left(\frac{\xi_r}{\xi_2} - \frac{\xi_r}{\xi_a} \right) \quad (4.69)$$

Bilanca energije za bilancni krug I:

$$q_{md} \cdot h_d + q_{mr} \cdot h_r = q_{md} \cdot h_k + q_{mw1} \cdot h_{k1} + q_{mw2} \cdot h_{k2} + q_{mw3} \cdot h_{w3} + q_{ma} \cdot h_a \quad (4.70)$$

Iz jednadžbe (4.63) se dobiva:

$$q_{ma} = q_{mr} - q_{mw3} - q_{mw2} - q_{mw1} \quad (4.71)$$

Nakon uvrštavanja i sređivanja dobiva se utrošak pare za trostupanjski uparivač:

$$q_{md} = q_{mw1} \cdot \frac{h_{k1} - h_a}{h_d - h_k} + q_{mw2} \cdot \frac{h_{k2} - h_a}{h_d - h_k} + q_{mw3} \cdot \frac{h_{w3} - h_a}{h_d - h_k} + q_{mr} \cdot \frac{h_a - h_r}{h_d - h_k} \quad (4.71)$$

Izbor međukoncentracije ξ_1 i ξ_2 :

$$q_{mw1} = q_{mw2} = q_{mw3} \quad (\text{pretpostavka})$$

$$q_{mw1} = \frac{q_{mwuk}}{3} = 273,6 \frac{kg}{h} \quad (4.72)$$

Temeljem učinjene pretpostavke masenih tokova supare svih triju stupnjeva dobiva se izjednačenjem izraza (4.67) i (4.68):

$$1 - \frac{\xi_r}{\xi_1} = \frac{\xi_r}{\xi_2} - \frac{\xi_r}{\xi_a} \quad (4.73)$$

Iz izraza (4.68) dobiva se koncentracija otopine na izlazu iz I. stupnja:

$$\xi_1 = \frac{q_{mr} \cdot \xi_r}{q_{mr} - q_{mw1}} = 0,032 \quad (4.74)$$

Iz izraza (4.73) dobiva se koncentracija otopine na izlazu iz II. stupnja:

$$\xi_2 = \frac{\xi_r \cdot \xi_1 \cdot \xi_a}{\xi_a \cdot \xi_1 - \xi_a \cdot \xi_r + \xi_r \cdot \xi_1} = 0,055 \quad (4.75)$$

Iz izraza (4.71) dobiva se utrošak ogrjevnice pare:

$$q_{md} = 256 \frac{kg}{h} \quad (4.75)$$

Tlakovi i temperature u uparivaču

Uvjeti uparivanja u III stupnja:

$$p_{oI} > p_{oII} > p_{oIII}$$

$$\vartheta_{oI} > \vartheta_{oII} > \vartheta_{oIII}$$

I. stupanj

Tlak:

$$p_{oI} = 1 \text{ bar}$$

Temperatura zasićenja supare:

$$\vartheta_{sI}' = 99,61 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Temperaturna depresija otopine:

$$\Delta\vartheta_{sI} = 0,016 \cdot \Delta\vartheta_s' \cdot \frac{T_0^2}{r} = 0,88 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.76)$$

Temperatura vrenja otopine:

$$\vartheta_{oI} = \vartheta_{sI}' + \Delta\vartheta_{sI} = 100,49 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.77)$$

Temperatura supare (pregrijana para):

$$\vartheta_{sI} = \vartheta_{oI} = 100,49 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

II. stupanj

Tlak:

$$p_{oII} = 0,5 \text{ bar}$$

Temperatura zasićenja supare:

$$\vartheta_{sII}' = 81,32 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Temperaturna depresija otopine:

$$\Delta\vartheta_{sII} = 0,016 \cdot \Delta\vartheta_s' \cdot \frac{T_0^2}{r} = 0,97 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.78)$$

Temperatura vrenja otopine:

$$\vartheta_{oII} = \vartheta_{sII}' + \Delta\vartheta_{sII} = 82,29 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.79)$$

Temperatura supare (pregrijana para):

$$\vartheta_{sII} = \vartheta_{oII} = 82,29 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

III. stupanj

Tlak:

$$p_{oIII} = 0,08 \text{ bar}$$

Temperatura zasićenja supare:

$$\vartheta_{sIII}' = 41,51 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Temperaturna depresija otopine:

$$\Delta\vartheta_{sIII} = 0,016 \cdot \Delta\vartheta_s' \cdot \frac{T_0^2}{r} = 6,59 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.80)$$

Temperatura vrenja otopine:

$$\vartheta_{oIII} = \vartheta_{sIII}' + \Delta\vartheta_{sIII} = 48,10 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4.81)$$

Temperatura supare (pregrijana para):

$$\vartheta_{sIII} = \vartheta_{oIII} = 48,10 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Entalpije

Tablica 5. Vrijednosti specifičnih entalpija

Oznaka	Vrijednost	Jedinica
h_d	2756,14	kJ/kg
h_k	670,50	kJ/kg
h_{w1}	2676,98	kJ/kg
h_{k1}	417,44	kJ/kg
h_{w2}	2646,95	kJ/kg
h_{k2}	340,48	kJ/kg
h_{w3}	2610,00	kJ/kg
h_r	417,44	kJ/kg
h_a	-148	kJ/kg

Prijelaz topline na strani otopine

Tablica 6. Svojstva otopine

Isparivač	I	II	III
ξ	0,032	0,055	0,25
v [°C]	100, 5	82,3	48,1
ρ [kg/m ³]	991	1028	1253
c [J/kgK]	4108	4053	3643
μ [Pas]	$4,136 \cdot 10^{-4}$	$4,221 \cdot 10^{-4}$	$2,973 \cdot 10^{-3}$
λ [W/mK]	0,6904	0,6886	0,6839
ν [m ² /s]	$4,081 \cdot 10^{-7}$	$4,568 \cdot 10^{-7}$	$2,000 \cdot 10^{-6}$
Pr	2,46	2,66	18,84

Prisilno strujanje

Za prisilno strujanje pretpostavljene su iduće vrijednosti:

$$w = 2 \frac{m}{s}$$

$$d = 0,03 \text{ m}$$

$$l = 1 \text{ m}$$

Kod prisilnog strujanja koeficijent prijelaza topline na otopinu računa se prema izrazu:

$$\alpha_o = 0,032 \cdot \frac{\lambda}{d} \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,37} \cdot \left(\frac{l}{d}\right)^{-0,054} \quad (4.82)$$

Prandtllov broj se računa prema izrazu:

$$Pr = \frac{\mu \cdot c}{\lambda} \quad (4.83)$$

Reynoldsov broj se računa prema izrazu:

$$Re = \frac{w \cdot d}{\nu} \quad (4.84)$$

Iz jednadžbe (4.84) dobiju se iduće vrijednosti Reynoldsovog broja:

$$Re_I = 147\,023$$

$$Re_{II} = 131\,348 \quad (4.85)$$

$$Re_{III} = 30\,000$$

Strujanje u sva tri aparata je turbulentno ($Re > 3000$), može se dakle upotrebljavati formula (4.82), odakle slijedi:

$$\begin{aligned}\alpha_{oI} &= 11\,571 \frac{W}{m^2K} \\ \alpha_{oII} &= 10\,856 \frac{W}{m^2K} \\ \alpha_{oIII} &= 6\,403 \frac{W}{m^2K}\end{aligned}\quad (4.86)$$

Prijelaz topline na strani vodene pare

Tablica 7. Svojstva vode

Isparivač	I	II	III
Ogrjevnja para			
p [bar]	6	1	0,5
ϑ_d [°C]	158,8	100,6	82,2
ϑ' [°C]	158,8	99,6	81,3
Kondenzat			
ρ [kg/m ³]	908,6	958,7	971,0
λ [W/mK]	0,6802	0,6791	0,6707
μ [Pas]	$171,71 \cdot 10^{-6}$	$282,96 \cdot 10^{-6}$	$348,8 \cdot 10^{-6}$

Koeficijent prijelaza topline na strani pare:

$$\alpha_m = \frac{4}{3} \cdot \sqrt[4]{\frac{\rho^2 \cdot \lambda^3 \cdot g \cdot \Delta h}{4 \cdot \eta \cdot (\vartheta' - \vartheta_s)}} \quad (4.87)$$

I. stupanj

$$\Delta h_I = h_{szp} - h_{vk} = r = 2\,085,64 \frac{kJ}{kg} \quad (4.88)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.88) u jednadžnu (4.87) dobivamo:

$$\alpha_{mI} = 8\,363 \frac{W}{m^2K} \quad (4.89)$$

II. stupanj

$$\Delta h_{II} = h_{pp} - h_{vk} = r = 2\,259,54 \frac{kJ}{kg} \quad (4.90)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.90) u jednadžnu (4.87) dobivamo:

$$\alpha_{mII} = 7\,726 \frac{W}{m^2K} \quad (4.91)$$

III. stupanj

$$\Delta h_{III} = h_{pp} - h_{vk} = r = 2\,306,47 \frac{kJ}{kg} \quad (4.92)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.92) u jednadžbu (4.87) dobivamo:

$$\alpha_{mIII} = 7\,348 \frac{W}{m^2K} \quad (4.93)$$

Prolaz topline

Koeficijent prolaza topline računa se prema izrazu:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_o} + \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_m}} \quad (4.94)$$

Iz jednadžbe (4.93) slijedi:

$$\begin{aligned} k_I &= 3\,961 \frac{W}{m^2K} \\ k_{II} &= 3\,731 \frac{W}{m^2K} \\ k_{III} &= 2\,952 \frac{W}{m^2K} \end{aligned} \quad (4.95)$$

Kroz ogrjevne površine potrebno je prenijeti iduće topline:

$$\begin{aligned} \phi_I &= q_{md} \cdot (h_d - h_k) = 533,923 \text{ kW} \\ \phi_{II} &= q_{mw1} \cdot (h_{w1} - h_{k1}) = 618,210 \text{ kW} \\ \phi_{III} &= q_{mw2} \cdot (h_{w2} - h_{k2}) = 631,050 \text{ kW} \end{aligned} \quad (4.96)$$

Izmjena topline u isparivaču računa se prema idućem izrazu:

$$\phi = k \cdot A \cdot \Delta\vartheta \quad (4.97)$$

Iz jednadžbe (4.97) dobiva se površina izmjene topline:

$$\begin{aligned} A_I &= \frac{\phi_I}{k_I \cdot \Delta\vartheta_I} = 2,312 \text{ m}^2 \\ A_{II} &= \frac{\phi_{II}}{k_{II} \cdot \Delta\vartheta_{II}} = 9,578 \text{ m}^2 \\ A_{III} &= \frac{\phi_{III}}{k_{III} \cdot \Delta\vartheta_{III}} = 6,438 \text{ m}^2 \end{aligned} \quad (4.98)$$

Površina izmjene topline sva tri uparivača iznosi:

$$A_{uk} = A_I + A_{II} + A_{III} = 18,328 \text{ m}^2 \quad (4.99)$$

Snaga vakuum pumpe

Snaga vakuum pumpe dana je izrazom:

$$P = \frac{S \cdot \Delta p}{\eta_m} \text{ [W]} \quad (4.100)$$

S - brzina pumpanja [m^3/s],

Δp - razlika vanjskog i unutrašnjeg tlaka [Pa],

η_m - mehanički stupanj iskoristivosti pumpe.

Iz jednadžbe (4.100) slijedi snaga prve i druge vakuum pumpe:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{S \cdot \Delta p}{\eta} = 4,085 \text{ kW} \\ P_2 &= \frac{S \cdot \Delta p}{\eta} = 7,516 \text{ kW} \end{aligned} \quad (4.101)$$

Na temelju proračuna vakuum uparivača, za dobivanje ugušćene 25 %-tne otopine natrijeve lužine, potrebno je 533,923 kW toplinske snage, te 11,601 kW električne snage.

5. ANALIZA UTROŠKA KEMIKA LIJA I ENERGIJE

Na temelju prethodno napravljenih proračuna, u ovom djelu rada prikazat će se potrošnja pojedinih kemikalija i energenata. Napravljen je analiza za dvije moguće varijante. Prva varijanta je neutralizacija svog nabavljenog NaOH. Druga varijanta je inovativni sustav rekuperacije otpadnih voda u kojem se dio rekuperirane lužine upotrebljava za pripremu nove otopine, dio za uparivanje, a ostatak koji se ne uspije iskoristiti potrebno je neutralizirati.

5.1. Sustav neutralizacije otpadnih voda

Za slučaj da je sav nabavljeni i utrošeni NaOH potrebno neutralizirati, radi se o potrebi za neutralizacijom od 500 kg/dan. Na temelju ranije dobivenog proračuna slijedi da se za neutralizaciju 1 tone NaOH (100 %) troši 2,606 tone HCl (35 %), odnosno 1,276 tone H₂SO₄ (96%). U tablici 8. dana je dnevna, mjesečna te godišnja potrošnja klorovodične i sumporne kiseline, izražena u tonama.

Tablica 8. Potrošnja klorovodične i sumporne kiseline

Potrošnja kiseline				
Kiselina	Specifični utrošak [t/tNaOH]	Dnevni utrošak [t]	Mjesečni utrošak [t]	Godišnji utrošak [t]
HCl	2,606	1,303	28,666	342,992
H ₂ SO ₄	1,276	0,638	14,036	168,432

5.2. Sustav rekuperacije otpadnih voda

Za inovativni sustav rekuperacije otpadnih voda keramičkom membranom potrošnja energenata potrebnih za ugušćivanje natrijeve lužine prikazana je u tablici 9. Ugušćivanje se vrši u trostupanjskom uparivaču, a otopina koncentracije 2,2 % ugušćuje se na 25 %. Potrošnja ogrjevnih pare i električne energije računa se po 1 t NaOH (25%). Ostatak lužine koji se ne iskoristi u sustavu uparivanja, te za pripremu 25 %-tne otopine, potrebno je neutralizirati. Radi se o potrebi za neutralizacijom 55,2 kg/dan NaOH. Potrošnja klorovodične i sumporne kiseline za ostatak neiskorištene lužine dana je tablicom 10. Potrošnja kiseline računa se po 1 t NaOH (100%).

Tablica 9. Potrošnja ogrjevnice pare i električne energije vakuum uparivača

Potrošnja ogrjevnice pare				
	Specifični utrošak [t/tNaOH]	Dnevni utrošak [t]	Mjesečni utrošak [t]	Godišnji utrošak [t]
Ogrjevna para	3,323	4,095	90,089	1081,1
Potrošnja električne energije				
	Specifični utrošak [kWh/tNaOH]	Dnevni utrošak [kWh]	Mjesečni utrošak [kWh]	Godišnji utrošak [kWh]
Vakuum pumpe	146,477	185,616	4083,552	49002,624

Tablica 10. Potrošnja kiseline potrebne za neutralizaciju neiskorištene lužine

Potrošnja kiseline				
Kiselina	Specifični utrošak [t/tNaOH]	Dnevni utrošak [t]	Mjesečni utrošak [t]	Godišnji utrošak [t]
HCl	2,606	0,144	3,168	38,016
H ₂ SO ₄	1,276	0,070	1,540	18,480

Usporedbom rezultata dobivenih u tablici 8. i 10. primjećuje se znatno smanjenje utroška kiseline korištenjem inovativnog sustava za rekuperaciju otpadnih voda. Razlog tomu je što se u sustavu rekuperacije uparivanjem regenerira gotovo 85 % NaOH iz otpadnih voda. Inovativnim sustavom rekuperacije otpadnih voda uštedeno je u odnosu na klasičan pristup neutralizacije otpadnih voda na godišnjoj razini 304,976 tona klorovodične kiseline, odnosno 149,952 tona sumporne kiseline.

Detaljna analiza isplativosti može se provesti ako se u obzir uzmu troškovi pojedinih kemikalija i energenata. Također potrebno bi bilo u obzir uzeti i ostale pogonske troškove (voda, radnici), te dobitke koji osim ugušćene lužine uključuju toplinsku energiju kondenzata i rashladne vode. No kako analiza isplativosti nije u opis ovog zadatka, cijene pojedinih energenata i kemikalija nisu uzimane u obzir.

6. ZAKLJUČAK

Jedan od najkritičnijih postupaka (u pogledu otpadnih voda) obrade konaca je mecerizacija. U tom postupku nastaju izrazito alkalne otpadne vode bogate česticama celuloze, što zahtijeva velike količine kiseline za neutralizaciju kao i naknadnu obradu otpadnih voda taloženjem.

U ovom radu razrađene su dvije varijante obrade otpadnih voda. Prva varijanta obrade vode je neutralizacijom pomoću kiseline i naknadnim taloženjem. Druga varijanta obrade vode je inovativnim pristupom rekuperacije i ponovnog korištenja natrijeve lužine.

Za neutralizaciju otpadne vode korištena je klorovodična i sumporna kiselina. Na temelju dobivenog proračuna, za neutralizaciju 1 tone NaOH(100%) potrebno je 2,606 tone HCl(35%), odnosno 1,276 tone H₂SO₄(96%). Prilikom korištenja sumporne kiseline za neutralizaciju otpadnih voda dolazi do velikog povećanja koncentracije sulfata. Koncentracija sulfata daleko premašuje dopuštenu razinu prema vodopravnoj dozvoli, te se na temelju toga zabranjuje korištenje sumporne kiseline za neutralizaciju natrijeve lužine. Nakon obavljene korekcije pH vrijednosti, otpadna voda se miješa u spremniku za brzo miješanje, pri čemu joj se dodaju sredstva za koagulaciju. Flokulacija otpadne vode zamišljena je u dva stupnja, gdje se pri sporom miješanju dodaju sredstva za flokulaciju. Taloženje se odvija u pločastom taložniku, gdje vrijeme retencije iznosi 480 sekundi.

U inovativnom pristupu obrade otpadne vode korištena je keramička membrana (1 kDa). Prije prolaska kroz keramičku membranu voda prolazi kroz vrećaste filtere, gdje se uklanjaju grube disperzije. Prolaskom otopine kroz keramičku membranu uklanjaju se čestice celuloze, te se takvu pročišćenu otopinu maksimalno iskorištava u sustavu. Dio pročišćene otopine koristi se za pripremu 25 %-tne lužine miješanjem s 50 %-tnom lužinom, dio odlazi u sustav uparivanja gdje se ugušćuje na 25 %, a ostatak lužine neutralizira se prije ispuštanja u kanalizaciju. Ovim postupkom regenerira se 85 % natrijeve lužine, odnosno samo 15 % utrošene lužine potrebno je neutralizirati. Na ovaj način drastično je smanjen utrošak kiseline potrebne za neutralizaciju. U odnosu na klasični pristup neutralizacije, ovim postupkom se godišnje uštedi 304,976 tona klorovodične kiseline.

PRILOZI

I. CD-R disc

LITERATURA

- [1] Z.Jurac, E. Felić, V. Jurac, Otpadne vode u pamučnoj industriji, 2008.
- [2] <http://www.unitas.hr/index.php?sadrzaj=onama&vrsta=proces>
- [3] http://www.benningergroup.com/uploads/tx_userdownloads/KNIT-LINE_English.pdf
- [4] <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=40183>
- [5] Igor Jordanov i sur. , Mehanička i strukturna svojstva merceriziranih pamučnih pređa biološki iskuhanih pektinazama, 2010.
- [6] Cihangir Varol ,Caustic recovery from highly alkaline denim mercerizing wastewaters using membrane technology, 2008.
- [7] Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Ekspertiza otpadnih voda s prijedlogom tehnoloških rješenja za predtretman otpadnih voda u tvornici Unitas, Zagreb, 2001.
- [8] Medicinski fakultet, Laboratorij za ispitivanje vode, Ekspertiza ispitivanja otpadne vode Tvornice "Unitas", Lokacija Gradišćanska 24.,2012.
- [9] Bokić Ljerka, Rezić Iva, Biološko pročišćavanje otpadnih voda tekstilne industrije
- [10] http://hr.wikipedia.org/wiki/Neutralizacija_%28kemija%29
- [11] http://hr.wikipedia.org/wiki/Klorovodična_kiselina
- [12] http://hr.wikipedia.org/wiki/Sumporna_kiselina
- [13] <http://e-gfos.gfos.hr/index.php/arhiva/broj-7/clanak-1-habuda-stanic-nujic-mikic-romic>
- [14] Damir Foschio, Postupci koagulacije i flokulacije kao važni tehnološki koraci u obradi otpadnih industrijskih voda, Završni rad, 2010.
- [15] https://portal.uniri.hr/system/resources/docs/000/000/025/original/9_DETALJI_KANAL_SUSTAVA_SA_PRORACUNOM.pdf?1384327115
- [16] Aleksandra Mikić, Primjena koagulacije/flokulacije za pročišćavanje otpadnih voda nastalih u procesu obrade pirolitičkih dimnih plinova, Diplomski rad, 2012.
- [17] A. Armitrajah, Water Treatment Plant Design for the Practising Engineer, Sanks, R.L. Mich., 1982
- [18] Meteš Azra, Optimiranje procesa flokulacije kod disperznih sustava grafičkih boja, Disertacija, 1999.
- [19] Ivan Gržetić, Procesi prerade i dorade vode, Beograd, 2010.
- [20] Slaven Dobrović, Predavanja iz kolegija «Voda, gorivo i mazivo», Zagreb, 2005

- [21] S. Barredo-Damas, Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters, 2012.
- [22] S. Barredo-Damas, M.I. Alcaina-Miranda, Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration, 2009.
- [23] <http://www.metawater.co.jp/eng/news/2013/1129.html>
- [24] Krešimir Matković , Sustav za recikliranje otpadne vode industrijskog postrojenja, Diplomski rad, , FSB Zagreb, 2009.
- [25] Mladen Andrassy, Udžbenik iz kolegija «Toplinske operacije»
- [26] <https://www.koerting.de>
- [27] Zoran Rant, Isparivanje i uparivanje, Zagreb, 1965.